

Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України

Національний технічний університет України «Київський політехнічний
інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Потапова Мар'яна Володимирівна

УДК 662.659:606:628:543.2:543.5:004.942

ДИСЕРТАЦІЯ

Технологія одержання біогазу при утилізації післяспиртової зернової барди

03.00.20 – біотехнологія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ М. В. Потапова

Науковий керівник: Голуб Наталія Борисівна, доктор технічних наук,
старший науковий співробітник, доцент

Київ – 2019

АНОТАЦІЯ

Потапова М. В. Технологія одержання біогазу при утилізації післяспиртової зернової барди. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 03.00.20 – біотехнологія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України. Київ, 2019.

Розвиток біогазових технологій є актуальним та перспективним напрямом для України. Одними з найбільш придатних для будівництва біогазових установок в Україні є підприємства спиртової промисловості. Річна продуктивність підприємств спиртової промисловості України становить 5-20 тис. тон спирту, що дозволяє побудувати біогазову станцію з виробництвом 3 млн м³ метану на рік (електрична потужність когенераційної установки 1 МВт) [Гелетука Г., 2013].

Крім важливого економічного ефекту утилізація спиртової барди має також велике екологічне значення.

Пропоновані технології переробки барди можна умовно розділити на чотири типи: з випарними станціями; аеробною мікробіологічною переробкою рідкої фази; з отриманням кормових дріжджів; метантенками з отриманням біогазу та комбіновані схеми [Бухкало С., 2012].

Основними недоліками переробки барди з отриманням кормових засобів є: малий вихід продукції при значних енерговитратах та високій залишковій забрудненості барди (при виробництві кормових дріжджів); сама продукція як корм не цілком задовільна (сушена барда) через підвищений вміст мінеральних речовин; спиртовим заводам часом проблематично організовувати збут продукції на кормові цілі. Переробка барди в біогаз дозволяє використовувати одержаний продукт на власні потреби виробництва як палива, що призводить до зниження споживання електроенергії; побічним продуктом анаеробного зброджування є органічне добриво.

Існуючі технології анаеробної переробки барди вирішують проблеми високого показника органічних забруднень (ХСК–до 40-120 г O₂/дм³), низького значення рН–до 3,7 та невідповідності співвідношення елементів живлення, необхідного для перебігу процесу метаногенезу (C : N : P (75-125):5 : 1), шляхом попередньої підготовки сировини (розведення, розділення твердої та рідкої фаз, попередня ацидифікація), кореляції показника рН та співвідношення компонентів поживних речовин за рахунок введення додаткових хімічних речовин [Chowdhary P., 2018]. Такі методи здорожчують процес та не дають змогу утилізувати утворені відходи у повному обсязі.

Одним із способів анаеробної ферментації післяспиртової барди є її сумісне зброджування з косубстратами (коров'ячим гноєм). Аналіз літературних джерел виявив, що даний метод теж потребує постійного регулювання та кореляції основних параметрів процесу за рахунок введення хімічних речовин. Тому для анаеробного зброджування післяспиртової барди необхідно використовувати косубстрати багаті на азот, поживні речовини та з високою буферною ємністю.

В дисертаційній роботі використано косубстрат (послід птахів), який дає можливість нейтралізувати кисле середовище барди, забезпечити поживними речовинами метаногенів – продуцентів метану та здійснювати процес анаеробної ферментації без введення додаткових хімічних речовин та хімічних джерел живлення.

В роботі розглянуто основні параметри процесу метаногенезу. Експериментально визначено оптимальну температуру – $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$ за якої спостерігається максимальний вихід біогазу з даної сировини.

Визначено раціональне співвідношення косубстратів за сухою органічною речовиною (післяспиртова барда : послід – 1 : 1,7). Дане співвідношення дає можливість встановити в системі рівень рН, характерний для метанового зброджування, забезпечити необхідну кількість поживних речовин та мікроелементів для мікроорганізмів – деструкторів та встановити відповідне співвідношення C : N, що є одним з основних параметрів

метаногенезу. У випадку $C : N < 30$ відбувається закиснення середовища, що призводить до інгібування процесу метаногенезу.

Оскільки технологія передбачає напівперервний процес переробки барди, що забезпечується постійним заміщенням частини збродженої суміші на свіжу післяспиртову барду, було визначено частоту даних заміщень (раз на добу) та об'єм субстрату, який заміщується ($1/6$ частина робочого об'єму реактора). Встановлено, що за використання посліду як косубстрату та раціональних параметрів процесу, система залишається стійкою до зміни значень рН тривалий термін (30 діб). Вихід біогазу залишається на постійному рівні, тобто не відбувається процес виснаження субстрату. За таких умов одержано вихід біогазу $265 \text{ см}^3/\text{г СОР}$, вміст метану $70 \pm 2\%$.

В літературних джерелах майже відсутні математичні моделі, використовуючи які, можна визначити умови перебігу процесу за змінних параметрів ферментації.

В дисертаційній роботі наведено математичний опис продукування метану в умовах змінного співвідношення косубстратів, яке призводить до зміни умов середовища, та залежність виходу метану в процесі заміщення частини збродженого субстрату на нову післяспиртову барду (ПСБ) з низьким значенням рН. Одержані теоретичні дані корелюють з експериментальними.

Для інтенсифікації процесу деструкції органічної речовини та виходу біогазу застосовували гранульований активний мул. Було визначено ефективні центри грануляції для формування гранул анаеробного мулу при очищенні стічної води спиртзаводу. Показано, що використання гранульованого активного мулу забезпечує підвищення виходу біогазу на $22 \pm 2\%$ та вміст метану в ньому на $8 \pm 1\%$.

Не вирішеною є проблема очищення стоків після утилізації барди з одержанням біогазу. Розроблена технологія включає дві стадії: на першій стадії метою є одержання біогазу, на другій – очищення отриманого стоку до показників, що дозволяють подальшу аеробну обробку. На другій стадії анаеробного процесу також відбувається отримання біогазу.

Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки «Рациональне природокористування» та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні на 2009 – 2020 роки: «Вдосконалення хімічних технологій, нові матеріали, розвиток біотехнологій»; «Охорона і оздоровлення людини та навколишнього середовища».

Роботу виконано за темами кафедри: «Дослідження процесів біодеструкції органічних відходів різноманітного походження для захисту довкілля на станції «Академік Вернадський», № ДР 0113U005685 (2013 р.), «Фотобіоелектрохімічна конверсія відходів і біосировини з одержанням електричної енергії та енергоносіїв», № ДР 0113U001650 (2013-2014 рр.), «Отримання енергоносіїв з відходів виробництва біодизельного палива, промислових стоків, мікроводорості *Chlorella vulgaris* та відходів її культивування», № ДР 0115U000399 (2015-2016 рр.), «Використання потенціалу гідробіонтів для конверсії біосировини та забруднень стічних вод», №ДР 0117U002389 (2017-2018 рр.).

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше встановлено вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при коферментації барди та посліду птахів, що створює умови для саморегуляції рН середовища в процесі метаногенезу і підвищує вихід біогазу (метану);
- вперше виявлено залежність виходу біогазу від об'ємної частки субстрату, яка заміщується на барду і не впливає на параметри процесу продукування метану, що дозволяє проводити процес з максимальною ефективністю;
- встановлено умови (рН, термін перебування субстрату в реакторі, співвідношення С : N), за яких можливо проводити процес в неперервному режимі, заміщуючи частину субстрату на сиру барду зі збереженням раціонального виходу біогазу;
- вперше розроблено математичну модель виходу біогазу залежно від значення рН та об'єму заміщення частини субстрату на сиру ПСБ, яка є

підґрунтям для створення системи управління процесом ферментації післяспиртової барди.

Практичне значення одержаних результатів полягає у вирішенні важливої проблеми утилізації післяспиртової зернової барди з одержанням біогазу. Одержано такі практичні результати:

- розроблена двостадійна технологія утилізації післяспиртової зернової барди дозволяє знизити енергетичні витрати, отримати біогаз та добриво;
- визначені параметри процесу дозволяють підвищити ефективність утилізації післяспиртової барди та підвищити вихід біогазу та вміст метану в ньому (Акт впровадження у проектну документацію ТОВ «Про-Енерджі» від 23.05.2018р.);
- використання посліду птахів як косубстрату дозволяє виключити використання хімічних речовин для регуляції рН процесу та елементів живлення.

Результати проведених досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 162 Біотехнологія та біоінженерія (Акт впровадження від 20.06.2018р.)

Всі основні результати дисертаційної роботи одержано здобувачем особисто. Внесок дисертанта включає: розробку та конструювання лабораторної установки, яка дозволяє регулювати масообмінні процеси, температуру, збір біогазу; проведення коферментації післяспиртової барди та посліду та визначення раціональних параметрів даного процесу; створення апаратурної та технологічної схем отримання біогазу з відходів спиртового виробництва; розробку, разом з к.т.н. Карпенко Ю. В., математичної моделі ферментативного процесу коферментації післяспиртової барди.

За темою дисертації опубліковано 21 наукову працю, з яких 7 статей у наукових фахових виданнях (1 з яких у іноземному виданні та 3 у виданнях України, що входять до наукометричних баз даних), 1 стаття в іншому виданні, 13 тез у матеріалах конференцій.

Ключові слова: біогаз, післяспиртова барда, метантенк, анаеробне зброджування, коферментація, послід, грануляція.

Список публікацій здобувача

1. Голуб, Н. Б.; Щурская, Е. А.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Анаэробная очистка сточных вод пивоваренных заводов с одновременным получением водорода. *Химия и технология воды* **2014**, 2, с 163–176. (Особистий внесок – брала участь в експериментальних дослідженнях та підготовці статті. Журнал входить до SCOPUS).
2. Голуб, Н. Б.; Козловец, О. А.; Шинкарчук, М. В.; Потапова, М. В. Комплексна технологія очищення стічних вод птахофабрик та фільтрату після їх анаеробного зброджування. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки* **2016**, 27, с 70–77. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
3. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2017**, 49 (2), с 90–97. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).
4. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Технологія одержання біогазу з післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2018**, 53 (2), с 70–77. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
5. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В.; Шинкарчук, М. В.; Козловец, О. А. Получение биогаза при очистке концентрированных сточных вод спиртзавода. *Альтернативная энергетика и экология* **2018**, 25-30, с 51–59. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті. Іноземне видання).
6. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Сучасні методи переробки та утилізації зернової післяспиртової барди. *Innov Biosyst Bioeng* **2018**, 2 (2), с 125–

134. (Особистий внесок – брала участь в літературному огляді та підготовці статті. Журнал входить до: DOAJ; Index Copernicus).

7. Golub, N. B.; Potapova, M. V. Technological solution of biogas output increasing at grain distillery spent wash fermentation. *Innov. Biosyst. Bioeng.* **2018**, 3 (2), pp 144–148. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті. Журнал входить до: DOAJ; Index Copernicus).

8. Голуб, Н. Б.; Щурська, К. О.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Одержання водню за використання відходів пивоварних заводів. *Новини енергетики* **2013**, 2, с 24–33. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).

9. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в UASB-реакторі. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XIV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Травень 18-22, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 102–103. (Особистий внесок – підготовка тез).

10. Голуб, Н. Б.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Колеснік, К. В. Грануляція активного мулу в очисних спорудах заводів з виробництва пива. *ЕТЕВК-2011*, Тези Доповідей Міжнародного Конгресу, Ялта, Україна, Крим, Червень 6-10, 2011; Сімферополь, 2011; с 302–305. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

11. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу. *Біотехнологія XXI століття*. Тези Доповідей V Регіональної Науково-практичної Конференції викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів, Київ, Україна, Листопад 25, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 93. (Особистий внесок – підготовка тез).

12. Колесник, К. В.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в анаеробних умовах. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Вересень 26-30, 2011; НТУУ

«КПІ» : Київ, 2012; с 44–45. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

13. Голуб, Н. Б., Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Лелеко, І. Г. Одержання біогазу за використання відходів виробництв. *Відновлювана енергетика XXI століття*, Тези Доповідей 12 Міжнародної Конференції, смт. Миколаївка, Крим, Україна, Вересень 10-14; Вікторія : Київ, 2012; с 601. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

14. Потапова, М. В.; Козловець, О. А. Одержання біогазу з пташиного посліду та відходів спиртового виробництва. *Біотехнологія XXI століття*, Тези Доповідей IX Всеукраїнської Науково-практичної Конференції, Квітень 24, 2015; НТУУ «КПІ» : Київ, 2012; с 160–161. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

15. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробне зброджування пташиного посліду та барди з одержанням енергоносія – біогазу. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVI Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 28-29, 2015, Київ, Україна; Едельвейс : Київ, 2015; с 364. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

16. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Отримання альтернативних джерел енергії з відходів спиртового виробництва. *Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*, Тези Доповідей Дев'ятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Квітень 6-7, 2017, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів, 2017; с 151–154. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

17. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробна коферментація післяспиртової барди та пташиного посліду. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVIII Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 27-29, 2017, Київ, Україна; Календар : Київ, 2017; с 726–729. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

18. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробне зброджування висококонцентрованих стічних вод спиртзаводу з отриманням біогазу. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Тези Доповідей V Міжнародної Науково-практичної Конференції, Жовтень 26-27, 2017, Київ, Україна; НТУУ «КПІ» : Київ, 2017; с 181–182. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

19. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Технологія одержання біогазу із зернової післяспиртової барди. *Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)*, Тези Доповідей Сімнадцятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 24-25, 2018, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів; с 291–294. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

20. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Одержання біогазу з відходів спиртового виробництва. *Проблеми сучасної енергетики і автоматики в системі природокористування (теорія, практика, історія, освіта)*, Тези Доповідей VII Міжнародної Науково-технічної Конференції, Травень 23-27, 2018, Київ, Україна; НУБіП : Київ, 2018; с 32–33. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

21. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Підвищення виходу біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XIX Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 26-28, 2018, Київ, Україна; Календар : Київ, 2018; с 726–729. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

ANNOTATION

Potapova M. Technology biogas production at grain distillery spent wash utilization. – As a manuscript.

Thesis for candidate of technical sciences the degree in the specialty 03.00.20 – biotechnology. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv

Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Ministry of Education and Science of Ukraine. Kyiv, 2019.

The development of biogas technologies is an actual and promising direction for Ukraine. One of the most suitable for the biogas plants construction in Ukraine is the alcohol industry. The annual productivity of the Ukrainian alcohol industry enterprises is 5-20 thousand tons of alcohol, which allows to build a biogas plant with production of 3 million m³ of methane per year (electric power of a 1 MWth cogeneration unit) [Geletuha G., 2013].

Complementary to the important economic effect of distillery spent wash disposing is also has a great environmental significance.

Proposed technologies for the distillery spent wash processing can be divided into four types: with evaporation stations; aerobic microbiological liquid phase processing; with the fodder yeast receipt; methane tanks with biogas production and combined schemes [Buhkalo S., 2012].

The main disadvantages of the distillery spent wash processing with the fodder products receipt are: low output at high energy costs and high residual distillery spent wash contamination (at fodder yeast production); the product itself as a feed is not quite satisfactory (dried distillery spent wash) due to the increased content of mineral substances; alcoholic factories sometimes make it difficult to organize products sales for feed purposes. Spent wash processing in biogas allows using the obtained product for its own production needs as a fuel, which leads to a decrease in electricity consumption; by-product of anaerobic digestion is organic fertilizer.

The existing technologies of anaerobic distillery spent wash processing solve problems of a high index of organic contaminants (COD – up to 40-120 g O₂/dm³), low pH – up to 3.7, and the discrepancy between the elements of nutrition required for the process of methanogenesis (C: N: P (75-125): 5: 1), by preliminary preparation of raw materials (dilution, separation of solid and liquid phases, preliminary acidification), correlation of the pH index and the ratio of nutrient components by introducing additional chemicals [Chowdhary P., 2018]. Such

methods more expensive and this process does not allow to utilize the waste generated in full.

One method of distillery spent wash anaerobic fermentation is its co-digestion with co-substrate (cow manure). Literary sources analysis has revealed that this method also requires constant regulation and correlation of the main process parameters due to the introduction of chemical substances. Therefore, for anaerobic digestion distillery spent wash, it is necessary to use nitrogen-rich co-substrates with high-buffer capacity.

In the thesis research is used co-substrate (poultry manure), which makes it possible to neutralize the spent wash acidic environment, provide nutrients for methanogens – methane producers and carry out the anaerobic fermentation process without additional chemicals and chemical feed sources.

The main parameters of the methanogenesis process are considered in this paper. Experimentally determined optimum temperature – $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$, at which there is a maximum yield of biogas from this raw material.

The rational ratio of co-substrates for a dry organic substance (DOS) (distillery spent wash : poultry manure – 1 : 1,7) is determined. This ratio makes it possible to set the pH level typical for methane fermentation in the system, to provide the required nutrients amount and trace elements for microorganisms-destructors and to establish the corresponding ratio C : N, which is one of the main methanogenesis parameters. In the case of $\text{C} : \text{N} < 30$, the acidification of the medium occurs, which leads to methanogenesis process inhibition.

As the technology involves a continuous process of distillery spent wash, which is ensured by the constant part replacement of the fermented mixture with a fresh distillery spent wash, the substitution data frequency (once a day) and the substrate substituting amount (1/6) was determined. It has been established that for the poultry manure use, as a co-substrate, and rational process parameters, the system remains stable to change the pH values for a long period of time (30 days). The biogas output remains at a constant level, that is, there is no substrate exhaustion.

Under these conditions, a biogas yield of $265 \text{ cm}^3/\text{g DOS}$, a methane content of $70 \pm 2\%$, was obtained.

In literary sources there are almost no mathematical models, using which, it is possible to determine the process conditions of the changing parameters during fermentation. In the thesis work the mathematical description of the methane production in the conditions of the variable co-substrates ratio is given, which leads to changes in the environment conditions, and the dependence of the methane release in the process of replacing part of the fermented substrate with a new distillery spent wash (DSW) with a low pH value. The obtained theoretical data correlates with the experimental ones.

Granulated active sludge was used to intensify the process of destroying organic matter and exhaust biogas. There were determined effective granulation centers for the granules formation of anaerobic sludge when the distillery wastewater treatment. It has been shown that the use of granulated active sludge provides an increase in the biogas output of $22 \pm 2\%$ and a methane content of $8 \pm 1\%$.

The problem of sewage treatment after the distillery spent wash utilization with biogas production is not solved. The developed technology includes two stages: at the first stage the goal is to obtain biogas, the second – to treatment the resulting flow to indicators that allow further aerobic tertiary treatment. At the second stage of the anaerobic process, biogas is also produced.

The theme of the dissertation corresponds to the directions of science and technology development «Rational Use of Nature» and innovation activity strategic priority directions in Ukraine for 2009 – 2020, namely: «Improvement of chemical technologies, new materials, development of biotechnologies»; «Protection and rehabilitation of man and the environment».

Research and scientific developments on the dissertation theme are an integral part of the department's topics, namely: «Investigation of the processes of biological degradation of organic waste of various origins for environmental protection at the station» «Academician Vernadsky», № ДР 0113U005685 (2013) «Photoelectrochemical conversion of waste and biomaterials for electric energy and

energy carriers obtaining», № ДР 0113U001650 (2013 – 2014 years). «Energy carrier derivation from biodiesel production waste, industrial effluent, *Chlorella vulgaris* microalgae and its waste cultivation», № ДР 0115U000399 (2015-2016), «Use of hydrobionts potential for the biofeedstock and wastewater contaminations conversion », № ДР 0117U002389 (2017 – 2018 years).

The following scientific results were obtained for the first time in the dissertation:

- for the first time, the impact of the co-substrates correlation during the distillery spent wash and poultry manure co-fermentation on biogas production is established, which creates conditions for self-regulation of the pH environment in the methanogenesis process, and increases the biogas (methane) yield;
- for the first time, the dependence of the biogas output on the volume substrate fraction, that is involved on distillery spent wash and does not affect the parameters of the producing methane process, allows to conduct a process with maximal efficiency;
- conditions (pH, retention time, ratio C: N) are established, in which it is possible to carry out the process in a continuous mode by replacing part of the substrate on a raw distillery spent wash with the maintenance of rational biogas exit;
- for the first time, a mathematical model of biogas output was developed, depending on the pH and the amount of substrate substitution for the raw DSW, which is the basis for creating a control system for the distillery spent wash fermentation process.

The practical significance of the results obtained is to solve an important problem of grain distillery spent wash utilization to produce biogas. The following practical results are obtained:

- the developed two-stage technology of grain distillery spent wash utilization allows to reduce energy costs, obtain biogas and fertilizers;
- defined parameters of the process can improve the efficiency of distillery spent wash utilization and increase the biogas output with the content of methane in it

(Act of implementation in the project documentation of LLC «Pro Engineering Group» dated May 23, 2018);

- the use of poultry manure as a co-substrate eliminates the use of chemicals to regulate the process pH and the nutrition elements.

The results of the researches have been implemented into the specialists educational process in specialty 162 «Biotechnologies and bioengineering» (Implementation Act dated June 20, 2018).

All the results of dissertation were received personally by the competitor. The competitor contribution includes: development and design of a laboratory installation, which allows to regulate mass exchange processes, temperature, biogas collection; co-fermentation distillery spent wash with poultry manure and rational parameters determination for this process; creation of apparatus and technological schemes for biogas obtaining from distillery wastes; creation, together with Ph.D. Karpenko, Yu. V., mathematical model of the distillery spent wash fermentation.

On the dissertation topic 21 scientific works were published, including: 7 articles in scientific journals (1 of which were in a foreign edition and 3 in the Ukrainian editions, included in the scientific databases), 1 article in another edition, 13 theses in the materials of the conferences.

Keywords: biogas, distillery spent wash, methane tank, anaerobic digestion, co-fermentation, poultry manure, granulation.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЗЕРНОВОЇ ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ.....	27
1.1 Сучасні методи переробки зернової післяспиртової барди.....	29
1.2 Технології біологічної переробки зернової ПСБ та проблеми їх використання.....	33
1.2.1 Аеробні технології.....	34
1.2.2 Анаеробні технології.....	36
1.3 Параметри анаеробного процесу, що впливають на виділення біогазу.....	43
1.3.1 Температура.....	43
1.3.2 Кислотність середовища	44
1.3.3 Співвідношення С : N.....	44
1.3.4 Гідравлічний час утримування	45
1.3.5 Навантаження за органічною речовиною.....	45
1.3.6 Вологість субстрату.....	46
1.3.7 Інгібітори.....	47
Висновки до розділу 1.....	48
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	50
2.1 Вибір напрямків досліджень.....	50
2.2 Обладнання та методи дослідження процесу утилізації ПСБ та отримання біогазу.....	51
2.2.1 Устаткування.....	51
2.2.2 Процес держання біогазу.....	53
2.2.3 Характеристика сировини.....	54
2.2.4 Біологічний агент анаеробного зброджування.....	55
2.3 Методики визначення сухої речовини, зольності, ХСК та БСК.....	56

2.4 Визначення концентрації ЛЖК, загального азоту, загального органічного вуглецю та співвідношення C : N.....	59
2.5 Грануляція активного мулу.....	61
2.6 Мікроскопічні методи дослідження.....	61
2.7 Математична та статистична обробка одержаних даних.....	61
Висновки до розділу 2.....	63
РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ ПРИ ЇЇ КОФЕРМЕНТАЦІЇ З ПТАШИНИМ ПОСЛІДОМ.....	64
3.1 Співвідношення косубстратів.....	65
3.1.1 Вплив співвідношення косубстратів на значення рН середовища ферментації	65
3.1.2 Залежність виходу біогазу від співвідношення косубстратів..	67
3.2 Вплив температури на вихід біогазу.....	71
3.3 Вплив на процес метаногенезу співвідношення інокуляту до субстрату.....	73
3.4 Визначення оптимального об'єму періодичного заміщення збродженого розчину на сиру барду в процесі продукування біогазу.....	74
Висновки до розділу 3.....	75
РОЗДІЛ 4. МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВИХОДУ БІОГАЗУ ПРИ ЗАМІЩЕННІ ЧАСТИНИ ЗБРОДЖЕНОГО СУБСТРАТУ.....	77
4.1 Існуючі моделі анаеробного зброджування.....	78
4.2 Анаеробна ферментація ПСБ за постійного заміщення частини збродженої суміші на свіжу барду.....	80
4.2.1 Вплив рН на вихід біогазу.....	80
4.2.2. Дослідження впливу періодичного заміщення частини збродженого розчину на сиру барду на процес продукування біогазу.....	82
4.3 Математична модель першої стадії одержання біогазу в процесі утилізації ПСБ.....	87

Висновки до розділу 4.....	95
РОЗДІЛ 5. ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ЗА ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО АНАЕРОБНОГО МУЛУ.....	97
5.1 Грануляція анаеробного мулу.....	97
5.1.1 Теорії грануляції.....	99
5.2.1 Фактори, що впливають на процес грануляції.....	103
5.2 Грануляція активного мулу при ферментації післяспиртової барди..	106
5.2.1 Одержання анаеробних гранул.....	107
5.2.2 Одержання біогазу та очищення стічної води за використання гранульованого та вільно плаваючого активного мулу.....	111
Висновки до розділу 5.....	113
РОЗДІЛ 6. ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ СПИРТОВОГО ВИРОБНИЦТВА.....	115
6.1. Біотехнологія одержання біогазу в процесі переробки ПСБ.....	116
6.2 Вплив біодобрива, одержаного в процесі виробництва біогазу з ПСБ, на ріст с/г рослин.....	128
6.3 Економічний розрахунок собівартості біогазу, одержаного з ПСБ за запропонованою технологією.....	130
Висновки до розділу 6.....	131
ВИСНОВКИ.....	133
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	135
Додаток А. Економічні показники технології утилізації післяспиртової барди з одержанням біогазу.....	152
Додаток Б. Список публікацій за темою дисертації.....	159
Додаток В. Акт впровадження результатів роботи в проектну документацію.....	165
Додаток Г. Акт впровадження результатів роботи в навчальний процес.....	168

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

DDG –	dried distillers grains (сушена барда);
DDGS –	dried distillers grains with solubles (сушена барда з розчинними речовинами);
pH –	ступінь кислотності або лужності середовища;
WDG –	wet distillers grains (сиря барда);
WDGS –	wet distillers grains with solubles сиря(барда з розчинними речовинами);
АМ –	активний мул;
БСК –	біохімічне споживання кисню;
ВДЕ –	відновлювані джерела енергії;
ГЧУ –	гідравлічний час утримування;
ЄС –	Європейський Союз;
ЗР –	завислі речовини;
ЛЖК –	леткі жирні кислоти;
М –	молярна концентрація;
ПСБ –	післяспиртова барда;
СОР –	суха органічна речовина;
ХСК –	хімічне споживання кисню.

ВСТУП

Актуальність теми. Щорічно для виробництва енергії з вугілля, газу та нафти використовується 10 млрд. тон палива у вугільному еквіваленті. На долю нафти припадає близько 40% цієї кількості. При такому масштабному використанні викопних джерел енергії виникають дві глобальні проблеми: екологічна та енергетична [1, 2]. Екологічна проблема стосується газових викидів, що призводять до парникового ефекту та антропогенного навантаження на навколишнє середовище продуктами переробки. Енергетична проблема пов'язана з обмеженням запасів викопних видів палива та нерівномірним розподілом покладів на земній кулі. Україна відноситься до країн імпортерів нафту та газу.

Узагальнені дані споживання первинних енергоресурсів в Україні свідчать, що частка використання природного газу в Україні складає 43 %, що майже в 2 рази вище, ніж в Євросоюзі (ЄС). При цьому внесок відновлюваних джерел енергії в Україні становить лише 1,6%, що в 6 разів нижче ніж у ЄС [3, 4].

Для України біоенергетика є одним із стратегічних напрямків розвитку сектору відновлюваних джерел енергії (ВДЕ), враховуючи високу залежність країни від імпортних енергоносіїв і великий потенціал біомаси, доступної для виробництва енергії [5-7].

Розвиток біогазових технологій є актуальним та перспективним для України, так як це зробить значний внесок у енергетичну незалежність держави та підвищить рівень екологічної безпеки на території України [4, 6, 8].

Враховуючи технічну та економічну доцільність, а також поточну структуру і величину підприємств агро-промислового комплексу України, одними з найбільш придатних для використання біогазових установок є підприємства спиртової промисловості. В спиртовій промисловості України функціонує 20 великих підприємств із річною продуктивністю від 5 до 20 тис. тонн спирту. З відходів, що утворюються при виробництві 1 тонни спирту,

можна отримати 40-150 м³ метану. Так, на базі відходів найбільших спиртових заводів (до 20 тис. тонн спирту на рік), можливо побудувати біогазову станцію з виробництвом 3 млн м³ метану на рік, що відповідає встановленій електричній потужності когенераційної установки 1 МВт [3].

Утилізація спиртової барди, крім важливого економічного ефекту, має також велике екологічне значення, так як більшість заводів працюють без дотримання встановлених екологічних норм і стандартів. В місцях їх розташування не виключені техногенні та екологічні катастрофи [9].

Перевозити неперероблену барду не вигідно: великий об'єм рідини і досить низький вміст цінних речовин робить транспортування цих відходів нерентабельним. Пропоновані технології переробки барди можна умовно розділити на чотири основні типи: з випарними станціями; аеробною мікробіологічною переробкою рідкої фази; з отриманням кормових дріжджів; метантенками з отриманням біогазу та комбіновані схеми [10, 11].

Переробка барди з отриманням кормових засобів (кормова дробина, кормові дріжджі, їх суміші, сушена барда) – сьогодні головний напрямок її утилізації. Недоліками даного методу є: малий вихід продукції при значних енерговитратах та високій залишковій забрудненості барди (при виробництві кормових дріжджів); сама продукція як корм не цілком задовільна (сушена барда) через підвищений вміст мінеральних речовин; спиртовим заводам часом проблематично організовувати збут продукції на кормові цілі [10, 12, 13].

Тому переробка барди в біогаз є економічно вигідним процесом за рахунок використання його на власні потреби як палива. При цьому знижується кількість палива, що закуповується, виключаються його витрати на упарювання (при виробництві сушеної барди) і сушку (при виробництві всіх кормових засобів); також знижується і споживання електроенергії, особливо при ліквідації виробництва дріжджів [7, 10].

За рахунок високого показника забруднень (ХСК – до 40-120 г О₂/дм³) та агресивності середовища, існуючі технології анаеробної переробки барди включають методи попередньої підготовки сировини: розведення (мелясна

барда – мінімум в 5 разів, зернова – в 3-4 рази); розділення твердої та рідкої фаз (рідка фаза – на анаеробне зброджування); попередня ацидифікація [14].

Дані етапи підготовки барди до зброджування значно здорожчують процес та не дають можливості переробляти утворені відходи у повному обсязі. Також це впливає на кількість отриманого біогазу, оскільки не використовується весь енергетичний потенціал сировини.

Також проблемами анаеробного зброджування барди є низьке значення рН – до 3,7 та невідповідність співвідношення елементів живлення, необхідного для перебігу процесу метаногенезу ($C : N : P$ (75-125) : 5 : 1), тому процес проводиться при постійній кореляції рН (розчини Na_2CO_3 , 40% $NaOH$, 20% H_2SO_4) та кількості елементів живлення (сечовина, фосфат (KH_2PO_4), мікроелементи), що є економічно не вигідним. Ще одним способом нейтралізації кислотності середовища є додавання анаеробного мулу з станцій очистки води, або частини вже збродженої барди, чи коферментація барди з коров'ячим послідом. Дані методи теж потребують постійного регулювання та кореляції основних параметрів процесу за рахунок введення хімічних речовин [15-20].

Косубстратом, що дозволить вирішити проблему кислотності середовища та дефіциту елементів живлення, є послід птахів. Тим більше, що поголів'я птахів в Україні за прогнозами експертів становитиме від 249,3 млн. до 258,3 млн. голів до 2020 року, що зумовлює накопичення великих об'ємів відходів, які потребують утилізації [21].

Тому обґрунтування, дослідження та розробка технології одержання біогазу з післяспиртової зернової барди при коферментації з послідом є актуальною проблемою.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тематика дисертаційної роботи відповідає пріоритетним напрямам розвитку науки і техніки «Раціональне природокористування» та стратегічним пріоритетним напрямам інноваційної діяльності в Україні на 2009-2020 роки: «Вдосконалення

хімічних технологій, нові матеріали, розвиток біотехнологій»; «Охорона і оздоровлення людини та навколишнього середовища».

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі екобіотехнології та біоенергетики Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Роботу виконано за темами кафедри: «Дослідження процесів біодеструкції органічних відходів різноманітного походження для захисту довкілля на станції «Академік Вернадський», № ДР 0113U005685 (2013 р.), виконавець; «Фотобіоелектрохімічна конверсія відходів і біосировини з одержанням електричної енергії та енергоносіїв», № ДР 0113U001650 (2013-2014 рр.), виконавець; «Отримання енергоносіїв з відходів виробництва біодизельного палива, промислових стоків, мікроводорості *Chlorella vulgaris* та відходів її культивування», № ДР 0115U000399 (2015-2016 рр.), виконавець; «Використання потенціалу гідробіонтів для конверсії біосировини та забруднень стічних вод», №ДР 0117U002389 (2017-2018 рр.), виконавець

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є розробка технології одержання біогазу при утилізації післяспиртової зернової барди.

Для реалізації поставленої мети вирішували наступні **задачі**:

- визначити раціональне співвідношення косубстратів післяспиртова барда/послід для процесу ферментації барди;
- встановити раціональне співвідношення інокуляту до субстрату для отримання максимального виходу біогазу та вмісту метану в ньому;
- дослідити процес утворення гранул з асоціації мікроорганізмів за використання різних матеріалів як центрів грануляції для інтенсифікації процесу метаногенезу;
- змодельовати процес отримання біогазу в процесі утилізації барди, залежно від зміни рН середовища та об'єму субстрату, що замінюється;
- обґрунтувати та розробити технологічну та апаратурну схеми процесу конверсії відходів спиртового виробництва в енергоносії.

Об'єкт дослідження. Процес конверсії відходів спиртового виробництва (післяспиртової зернової барди та виробничої стічної води) з одержанням біогазу.

Предмет дослідження. Раціональні параметри процесу отримання біогазу при утилізації відходів спиртових виробництв, які працюють на зерновій сировині.

Методи дослідження. Для визначення якісного складу біогазу використовували метод газової хроматографії. Для визначення таких показників як рН, ХСК, біологічне споживання кисню (БСК) стічної води та післяспиртової барди використовували хімічні та електрохімічні методи аналізу. Для визначення кількості сухої органічної речовини, зольності застосовували гравіметричний метод. Для визначення летких жирних кислот (ЛЖК) – вискоєфективну рідинну хроматографію. Обробку результатів досліджень та графічне оформлення даних здійснено за допомогою програмного забезпечення MS Excel, АС КОМПАС.

Наукова новизна одержаних результатів:

- вперше встановлено вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при коферментації барди та посліду птахів, що створює умови для саморегуляції рН середовища в процесі метаногенезу, і підвищує вихід біогазу (метану);
- вперше виявлено залежність виходу біогазу від об'ємної частки субстрату, яка заміщується на барду і не впливає на параметри процесу продукування метану, що дозволяє проводити процес з максимальною ефективністю;
- встановлено умови (рН, термін перебування субстрату в реакторі, співвідношення С : N), за яких можливо проводити процес в неперервному режимі, заміщуючи частину субстрату на сиру барду зі збереженням раціонального виходу біогазу;
- вперше розроблено математичну модель виходу біогазу залежно від значення рН та об'єму заміщення частини субстрату на сиру ПСБ, яка є

підґрунтям для створення системи управління процесом ферментації післяспиртової барди.

Практичне значення одержаних результатів полягає у вирішенні важливої проблеми утилізації післяспиртової зернової барди з одержанням біогазу. Одержано такі практичні результати:

- розроблена двостадійна технологія утилізації післяспиртової зернової барди дозволяє знизити енергетичні витрати, отримати біогаз та добриво;
- визначені параметри процесу дозволяють підвищити ефективність утилізації післяспиртової барди та підвищити вихід біогазу та вміст метану в ньому (Акт впровадження у проектну документацію ТОВ «Про-Енерджі» від 23.05.2018 р.);
- використання посліду птахів як косубстрату дозволяє виключити використання хімічних речовин для регуляції рН процесу та елементів живлення.

Результати проведених досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 162 Біотехнологія та біоінженерія (Акт впровадження від 20.06.2018р.)

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати дисертаційної роботи одержано здобувачем особисто. Внесок дисертанта включає: розробку та конструювання лабораторної установки, яка дозволяє регулювати масообмінні процеси, температуру, збір біогазу; проведення коферментації післяспиртової барди та посліду, а також визначення раціональних параметрів даного процесу; створення апаратурної та технологічної схем отримання біогазу з відходів спиртового виробництва. Концепцію роботи, планування, обговорення результатів та висновків проведено спільно з керівником. Математичну модель ферментативного процесу коферментації післяспиртової барди розроблено разом з к.т.н. Карпенко Ю. В.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертації були представлені на щорічних конференціях: «Біотехнологія XXI століття». – Київ,

2011 (26 квітня); Київ, 2015 (24 квітня); «Екологія Людина Суспільство». – Київ, 2011 (18–22 травня); Київ, 2012 (26-30 вересня); XII міжнародна науково-практична конференція «Відновлювальна енергетика XXI століття». – Крим, 2012 (10-14 вересня); V Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні прикладні та промислові аспекти», Київ, 2017 (26–27 жовтня); «Міжнародна конференція ЕТЕВК–2011», Ялта, 2011 (6-10 червня); XVI Міжнародна науково-практична конференція «Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті». – м. Київ 2015 (28-29 травня); 2018 (26-28 вересня); IX Міжнародна науково-практична конференція «Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні». – м. Львів 2017 (6-7 квітня); VII Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми сучасної енергетики і автоматики в системі природокористування (теорія, практика, історія, освіта)». Київ, 2018. (23-27 травня); Сімнадцята Міжнародна науково-практична конференція «Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)». – м. Львів 2018 (24-25 травня).

Публікації за результатами дисертаційної роботи. За темою дисертації опубліковано 21 наукову працю, з яких 7 статей у наукових фахових виданнях (1 з яких у іноземному виданні та 3 у виданнях України, що входять до наукометричних баз даних), 1 стаття в іншому виданні, 13 тез у матеріалах конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та 4 додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 129 сторінок друкованого тексту, містить 28 рисунків, 17 таблиць, 164 найменувань літературних джерел.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ТА ЕФЕКТИВНОСТІ БІОЛОГІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЗЕРНОВОЇ ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ

З розвитком спиртової промисловості, що спричинений широким застосування спирту як біопалива, виникла проблема утилізації відходів.

Технологія цього продукту типова, тому сировиною для отримання харчового, технічного та паливного етанолу слугують різноманітні рослинні матеріали. Найбільш широко використовуються крохмаловмісні матеріали – зерно (жито, пшениця, кукурудза, ячмінь, овес, просо) та картопля. Також використовуються цукровмісні матеріали – меляса, дефектний цукровий буряк і целюлозовмісні – деревина та відходи сільськогосподарських рослин [22-25].

Спирт використовують більш ніж в 150 галузях промисловості. Зазвичай, спиртові заводи розміщуються в невеликих населених пунктах. Більшість спирту в Україні виробляють з відходів цукрової промисловості. Провідними його виробниками є Черкаська, Вінницька, Київська, Чернігівська, Житомирська області [26]. Найбільшими виробниками спирту у світі є США та Бразилія (перше та друге місце відповідно). На третьому місці – Європа, на четвертому та п'ятому – Китай та Канада (рис. 1.1) [27].

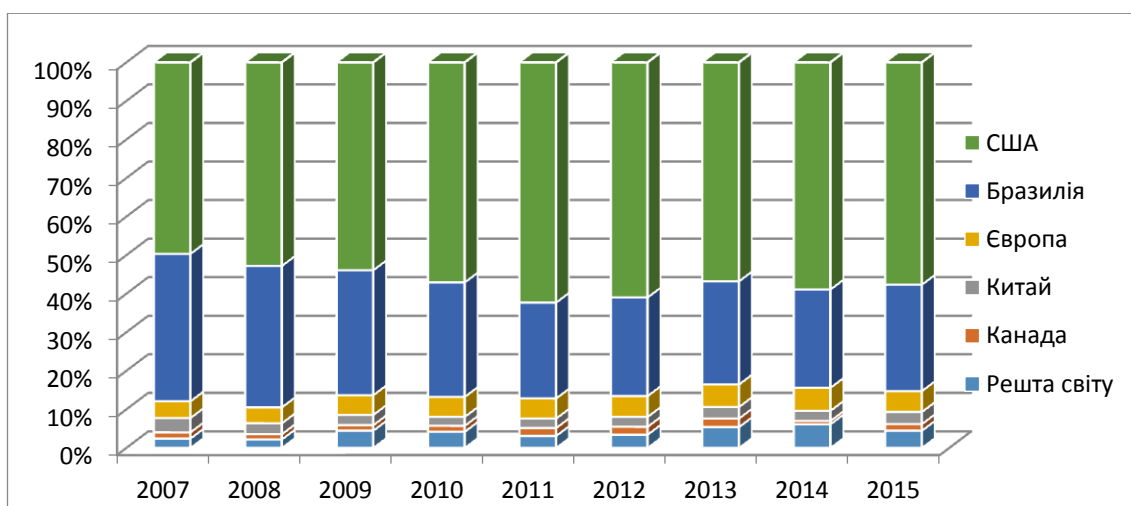


Рис.1.1. Світове виробництво спирту в країні чи регіоні з 2007 по 2015 рр.

[27]

На сьогоднішній день в спиртовій промисловості склалася досить складна екологічна ситуація, оскільки в процесі виробництва спирту утворюються різноманітні органічні відходи та побічні продукти: післяспиртова барда (ПСБ), вуглекислий газ, сивушні масла, стічна вода, які необхідно утилізувати [28].

Найгостріше проблема стоїть з утилізацією основного відходу виробництва – післяспиртової барди, яка в натуральному вигляді не має попиту на ринку, так як вона не підлягає довготривалому зберіганню (розвиток гнилісних процесів), а також необхідні значні затрати на її доставку споживачу. Попит на барду має сезонний характер, так як її використовують, в основному, як корм для худоби, а в літній період року природної їжі для копитних тварин вистачає, тому барда накопичується в спеціальних сховищах та на полях фільтрації, що спричиняє забруднення атмосферного повітря та ґрунтів [12, 29-31].

Вихід післяспиртової барди становить 10-15 дм^3 на 1 дм^3 виробленого спирту. Таким чином, на заводі продуктивністю 60 м^3 спирту на добу вихід сирової післяспиртової барди становить 600-900 м^3 . У ній міститься 5-15 % сухих речовин, з яких 26-28% протеїну. Через 2-3 доби після отримання барди і викиду її на поля фільтрації, відбувається її розклад з виділенням небезпечних і отруйних речовин, що приносить, цим самим, величезної шкоди довкіллю [18, 33-35].

Загальна потужність державного підприємства "Укрспирт" становить понад 360 000 м^3 на рік, що в перерахунку на барду становить 3,6-5,4 млн. м^3 [36].

Отже, як було сказано вище, з ростом обсягів виробництва етилового спирту, в тому числі через розширення його застосування в якості біопалива, проблема переробки післяспиртової барди набуває великої екологічної значимості [33].

1.1 Сучасні методи переробки зернової післяспиртової барди

Використовувані в світовій практиці технології переробки барди базуються на принципово різних методах:

1. Використання в сирому вигляді: як добрива (фертигація) та кормів для сільськогосподарських тварин та риб.
2. З використанням біотехнологічних операцій:
 - технології з аеробною мікробіологічною переробкою рідкої фази з отриманням кормових дріжджів;
 - технології з отриманням біогазу в метантенках;
 - технології з отриманням корисних в сільському господарстві продуктів: біогумус, лактаза та ін..
3. Технології, що базуються тільки на фізичних методах:
 - технології з фізико-хімічним осадженням;
 - технології з сепаруванням та фільтрацією;
 - технології з випарними станціями з отриманням сухої барди WDG (wet distillers grains (сипа барда)), DDG (dried distillers grains (сушена барда)), WDGS (wet distillers grains with solubles (сипа барда з розчинними речовинами)), DDGS (dried distillers grains with solubles (сушена барда з розчинними речовинами)).
4. Комбіновані технології. В їх основу покладені такі технологічні прийоми як поділ рідкої і твердої фази на центрифугах, вирощування кормових дріжджів на субстраті, сушка продукції [31-33, 37].

За рахунок широкого спектру мінеральних та поживних речовин післяспиртова барда може бути використана у фертигаційному зрошенні як рідке добриво [38, 39]. За концентрації сирої барди 33% в водному розчині для зрошення спостерігається найвищий приріст врожаю баштану [40]. Для досягнення максимального виходу врожаю за вирощування зернових сільськогосподарських культур концентрація барди має бути нижчою – 20-30%

[40]. Якщо концентрація барди перевищує даний показник, то спостерігається її токсична дія на рослини.

Сиру барду в необробленому вигляді можна використовувати як корм для тварин, так як вона характеризується широким спектром вітамінів: А, D, Е, групи В, біотину (Н), фолієвої кислоти (Вс), каротиноїдів; мікроелементів: мангану, феруму, міді, цинку; макроелементів: фосфору, кальцію, нітрогену; амінокислот: цистину, лізину, триптофану, метіоніну; має високу кормову цінність [33]. Але згодовувати худобі її потрібно одразу після утворення, оскільки при зберіганні відбувається її швидке прокисання та утворення плісняви [41]. Ще одним недоліком утилізації ПСБ даним методом є високі витрати на транспортування, що можна вирішити шляхом розміщення тваринницьких ферм біля спиртзаводів [41, 42].

Ринок збуту сухих кормових дріжджів добре сформований, так як вони користуються попитом, але всі технології, що використовують ПСБ, мають ряд суттєвих недоліків:

- теплоенергетичні витрати на виробництво 1 т сухих кормових дріжджів в 6-7 разів перевищують витрати на виробництво сухої барди, більша їх частина (70%) припадає на розпилювальну сушилку;
- використання води та пари для виробництва 1 т сухих дріжджів – більше 100 м³ води і більше 10 т пари [31, 37].

Використання технологій, що базуються тільки на фізичних методах, має ряд недоліків, зокрема за використання випарних станцій з отриманням сухої барди WDG, DDG, DDS, WDGS, DDGS:

- висока вартість випарних станцій;
- великі затрати енергії на процеси випарювання та сушки (близько 238 кВт·год електроенергії та 2,6 Гкал пари на 1 тону сухої барди) [32];
- невисока кормова цінність продукту через високий вміст клітковини та важко засвоюваного протеїну;

- одержуваний конденсат має високий рівень забруднення (ХСК сягає 1500-3000 мг $O_2/дм^3$) і потребує окремого очищення, оскільки це не передбачено технологією виробництва продукції [32, 43-45].

Можна зменшити енергетичні затрати за рахунок мікрофільтраційної установки або установки зворотного осмосу для концентрування фугату, але це різко знижує продуктивність через низьку пропускну здатність мембрани [32, 46].

Недоліками технологій, в яких використовується сепарація та фільтрація є:

- високі інвестиційні та експлуатаційні витрати;
- низька продуктивність;
- додаткові затрати енергії на підсушування твердої фракції – кеку [32, 47, 48].

Основним і суттєвим недоліком комбінованих схем переробки ПСБ являється масивність технологічного виробництва, що потребує великих капітальних затрат, а також складність в експлуатації [31].

За утилізації ПСБ з отриманням лаккази використовується малий об'єм даного відходу, що не вирішує екологічної проблеми спиртового виробництва, так як ПСБ слугує лише харчовою добавкою до основного субстрату. Також необхідна попередня обробка барди, а саме її анаеробне зброджування, для застосування її в складі поживного середовища для отримання лаккази [49].

Для вермикомпостування зернової барди використовується лише її тверда фаза. Щоб підвищити якість компосту до щільного осаду барди додають органічні добавки: гній, подрібнені залишки рослин [50].

Існуючи технології отримання біогазу в метантенках мають теж свої недоліки:

- потребують великих об'ємів метантенків через довготривалість зброджування;
- висока вологість біодобрих – одного з продуктів процесу;
- довгий період виходу на режим [30, 32].

Перевагами даної технології є:

- низькі експлуатаційні витрати і простота експлуатації;
- простота технології;
- низькі енергетичні затрати (при об'ємі переробки післяспиртової барди 200 т/добу необхідна потужність встановленого обладнання складає 40 кВт, витратами теплової енергії можна знехтувати, якщо барда подається нагрітою до температури 40-50° С);
- отримання біогазу – джерела електричної та теплової енергії (36-45 м³ біогазу з 1 м³ барди);
- реалізація збродженого осаду в якості біодобрив [30, 32, 51].

Порівняльна характеристика вищеописаних технологій наведена в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Порівняльний аналіз існуючих технологій переробки барди [30]

Технології переробки барди	Енерго-ефективність	Вартість впровадження	Вартість експлуатації	Простота експлуатації	Необхідна виробнича площа
З отриманням кормових дріжджів	••	••••	•	•••	••••
З випарними станціями та сушкою	•	•••••	•	••••	••••
З виробництвом біогазу	•••••	•••	••	•	•
З сепаруванням та фільтрацією	•••	••	••	••	•••
З фізико-хімічним осадженням	••••	••	•	••	••

Примітки:

1. • – найменше значення;
2. ••••• – найбільше значення.

Отже, при порівнянні вищеописаних технологій найбільш оптимальним варіантом з точки зору енергоефективності та ресурсоспоживання, є виробництво біогазу. Також при переробці барди в метантенках спостерігається:

- значне скорочення обсягів водоспоживання спиртзаводу;

- скорочення обсягів виробничих стічних вод;
- підвищення стабільності енергопостачання;
- отримання додаткових джерел доходу (біогаз та добриво);
- звільнення територій, зайнятих під складування відходів;
- видалення неприємних запахів.

В інших технологіях дані проблеми не вирішуються, або вирішуються частково. Тому можна стверджувати, що технології переробки післяспиртової барди з отриманням біогазу в метантенках – один з перспективних методів вирішення екологічних, енергетичних та економічних проблем, і є перспективним напрямком для досліджень [31, 51-54].

1.2 Технології біологічної переробки ПСБ та проблеми їх використання

Біологічні методи переробки ПСБ наведено на рис. 1.2 [54].

Типове співвідношення ХСК : БСК 1,8-1,9 свідчить про придатність післяспиртової барди для біологічного очищення [55].

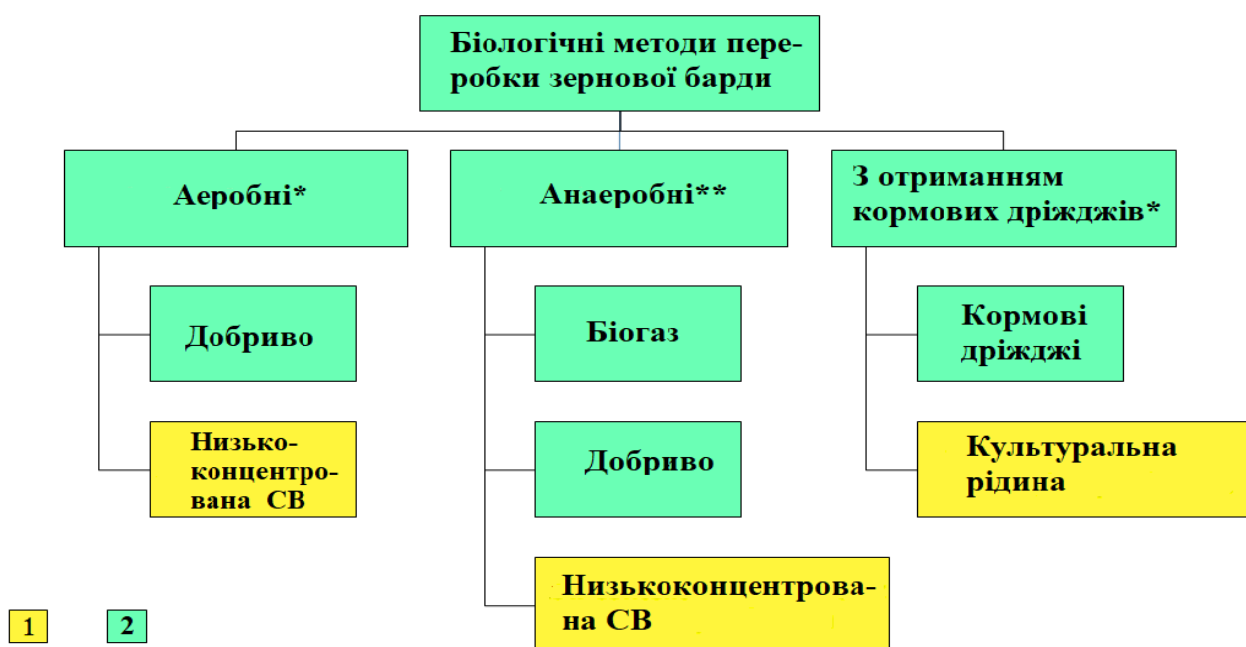


Рис.1.2. Біологічні методи переробки зернової ПСБ: 1 – відходи, що потребують переробки; 2 – продукти, що можуть бути використані в агропромисловому секторі,* – фугат барди, ** – як фугат, так і сира барда [54].

1.2.1 Аеробні технології

Вперше аеробна технологія переробки барди згадується в 1965 р. Смітом [56]. В даному дослідженні проводилось зброджування рідкої фракції кукурудзяної барди з рН 3,8-4,5. Як інокулянт використовували інкубований з бардою посівний матеріал з ґрунту. Інкубацію проводили протягом одного тижня за кімнатної температури та значенні рН = 7,2 у зворотному шейкері. Досліджувалось зниження хімічного споживання кисню (ХСК) та зважених речовин (ЗР) в залежності від концентрації інокуляту та показника рН. Максимальне зниження ХСК на 60,7%, ЗР – на 45,0% спостерігалось за співвідношення інокулянт : субстрат 1 : 9 за об'ємом та значенні рН – 7,1-7,8. В дослідженні використовували два методи очищення: в проточному режимі та в аеробному фільтрі. В першому випадку було виявлено, що на виході реактора показники ХСК та ЗР залишаються досить високими. Очищення в аеробному фільтрі виявилось неефективним, так як зниження ХСК досягало всього 50%, а на 5-ту добу очищення за рахунок значного приросту біомаси спостерігалось колюматація загрузки реактора [56].

Оскільки барда характеризується високими значеннями забруднень (ХСК, БСК, ЗР), то в дослідженнях [56, 57] рекомендується здійснювати попередню обробку барди, а саме, розділення твердої та рідкої фаз. На аеробне зброджування подавати тільки рідку фракцію барди.

В дослідженні [58] вивчався вплив розділення твердої та рідкої фаз пшеничної барди на ефективність перебігу аеробного зброджування. Тобто, паралельно здійснили збродження фільтрату пшеничної барди та сирої барди з використанням мезо- та термофільних бактерій роду *Bacillus*. Температура процесу становила 45⁰ С, значення рН=6,5. Як за зброджування сирої барди, так і її фільтрату, проводили коригування рН шляхом додавання 2М H₂SO₄ та 2М NaOH. Результати показали, що за використання цих бактерій відділення твердої фракції барди є зайвим, оскільки це мало незначний вплив на зниження

ХСК – ступінь зниження ХСК становила 88,25% для сирої барди і 92,85% для фільтрату.

Ряд досліджень аеробного процесу переробки барди було зроблено Кібісом [59, 60]. Оптимальна температура, при якій досягалось максимальне зниження ХСК на 76,7%, становила 60⁰С. Досліджувався вплив водневого показника на ефективність аеробного очищення барди. Найгірші результати були отримані в біореакторах, де показник рН взагалі не контролювався. В цьому випадку зниження ХСК відбувалось на 21,3 %. Найкращі результати – в біореакторах, в яких показник рН підтримувався на рівні 7,0 шляхом додавання 1 М Н₂SO₄ та 2 М NH₄ОН, – зниження ХСК на 84,2% [59, 60]. Недоліками даної технології є її висока чутливість до кислотності середовища та дороговизна, оскільки вона потребує використання хімічних реактивів для забезпечення стабільності та високої ефективності процесу.

В процесі досліджень було встановлено, що використання комплексу мезофільних та термофільних аеробних бактерій дає можливість здійснювати ефективне аеробне очищення таких висококонцентрованих відходів як барда. Але процес потребує додаткових енергетичних витрат, оскільки з таким біологічним агентом виникає проблема контролю температури, що коливається в широких межах (20-63⁰С) [58, 59].

Аеробне очищення відходів з високим вмістом органічної речовини, таких як післяспиртова барда, спричиняє такі процеси, як:

- спухання активного мулу;
- нездатність системи до зниження високого БСК або ХСК, що потребує високовартісних комплексних рішень;
- високий рівень приросту біомаси;
- висока експлуатаційна вартість з енергетичної точки зору [60].

Ще одним недоліком аеробної біодеструкції органічних речовин післяспиртової барди є відсутність утворення біогазу – джерела електричної та теплової енергії, що є важливим фактором підвищення енергоефективності процесу [46, 51].

Крім того, анаеробні методи очищення, особливо на перших стадіях, будуть більш ефективними, ніж аеробні про що свідчить співвідношення БСК : $N : P = 100 : 2,4 : 0,3$ [61].

Аналіз світового досвіду свідчить, що післяспиртова барда має найбільші перспективи як сировина для отримання білоквмісної кормової добавки та біогазу. Обидва продукти користуються попитом на ринку і здатні забезпечити рентабельність мікробіологічної переробки післяспиртової барди [32].

1.2.2 Анаеробні технології

Єдиним варіантом очищення післяспиртової барди до 1980-х років було розподілення на полях фільтрації.

Анаеробний метод переробки післяспиртової барди є загальноприйнятою практикою і здійснюється в різних за конструкцією реакторах: біореактор з іммобілізованою плівкою, UASB-реактор, реактор з псевдозрідженим шаром (AFB-реактор), анаеробний реактор періодичної дії; також використовуються різні анаеробні системи: одно- та двофазна анаеробна очистка, ставковий спосіб фільтрації, звичайні анаеробні системи (анаеробний реактор з безперервним перемішуванням – метантенк) [62-68].

В ході досліджень анаеробного зброджування сирої барди було встановлено, що в її складі присутні речовини, які не піддаються розкладу в процесі обробки активним мулом (наприклад – феноли) і можуть бути причиною низького виходу метану та дестабілізації ферментативного процесу, тому необхідно проводити попередню обробку барди. На теперішній час для видалення стійких сполук з промислових стічних вод використовують фотоокиснення, хімічну коагуляцію, осадження, фільтрацію, знезараження, адсорбцію, попередню ферментацію та ін. [69-71].

В дослідженні [70] в якості попередньої обробки барди використовувалось озонування, в процесі якого сполуки, що важко піддаються розкладу, були переведені у більш прості молекули з більш низькою

молекулярною масою, які легко використовуються в якості субстратів анаеробними популяціями [70, 72, 73].

Було визначено, що вихід метану з сирої барди становить $0,250 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4/\text{г ХСК}$, а з попередньо озонованої – $0,284 \text{ дм}^3 \text{ CH}_4/\text{г ХСК}$. Зброджування проводили в мезофільному режимі (35°C), показник рН становив 7,02-7,54 [70]. Основними недоліками даного методу є необхідність використання складного та дорогого обладнання, що потребує додаткових затрат ресурсів.

В дослідженні складу післяспиртової барди показано [74], що суха речовина барди на 50-56% представлена ЗР, які вміщують, головним чином, протеїн та клітковину, що суттєво уповільнюють процес анаеробного розкладу. Прискорити процес можливо за використання преацидифікування, що являє собою витримування барди протягом декількох діб для забезпечення спонтанного розвитку кислотогенних мікроорганізмів [29]. Результати зміни складу сухих речовин післяспиртової житньої барди після преацидифікування наведені в табл. 1.2.

Таблиця 1.2

Зміна складу сухих речовин післяспиртової житньої барди після преацидифікування [29]

Компоненти барди, % від СР	Сира барда	Преацидифікована барда
СР, %	$7,2 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$
Мінеральні речовини	$7,9 \pm 0,1$	$8,2 \pm 0,1$
Органічні речовини (розрахункова величина)	92,1	91,8
Сирий протеїн	$29,1 \pm 0,4$	$30,1 \pm 0,4$
Клітковина	$13,4 \pm 0,5$	$11,6 \pm 0,5$

Як видно з таблиці 1.2, преацидифікація барди за температури 50°C протягом 5 діб призводить до зниження вмісту СР. Доля сирого протеїну майже не змінюється, а вміст клітковини знижується з 13,4 до 11,6%.

Подальше зброджування в даному дослідженні проводили після розділення твердої та рідкої фази барди: фугат зброджували в анаеробних умовах в проточному UASB-реакторі за температури 50°C , значення рН

становило 6,5-7,2. Вихід біогазу після 4,5 місяців експлуатації лабораторної установки - $9 \text{ м}^3/\text{м}^3$ фугату, вміст CH_4 в біогазі 59%, після 6 місяців – $14,6 \text{ м}^3/\text{м}^3$ фугату, вміст CH_4 в біогазі 65%. Кек, що утворюється в процесі переробки, висушували на роторно-дисковій сушці з отриманням кормового продукту [29, 48].

Суттєвими недоліками даного методу є: громіздкість технологічної схеми, складність експлуатації, необхідність доочистки збродженого фугату, великі додаткові енерго-, тепло- та ресурсозатрати на фракційне розділення барди та отримання сухого кормового продукту.

В дослідженні [74] об'єктом також є післяспиртова житня барда та продукти механічного розділення – кек та фугат (центрифугування 5000 хв^{-1} , 30 хв). Використовували біореактор періодичної дії $0,5 \text{ дм}^3$ в мезо- ($30 \pm 0,5^\circ \text{C}$) та термофільних ($50 \pm 0,5^\circ \text{C}$) умовах. Біореактор інокулювали анаеробним, вирощеним на барді активним мулом.

Отримані дані анаеробної переробки післяспиртової барди і фугату в біореакторі періодичної дії наведено в табл. 1.3. Як видно з табл.1.3, вихід біогазу вищий за використання термофільного процесу. В порівнянні з фугатом, вихід біогазу при переробці барди вищий в 1,4 рази. Але ступінь біотрансформації при переробці барди нижчий, ніж фугату при обох режимах.

Таблиця 1.3

**Анаеробна переробка післяспиртової барди і фугату в біореакторі
періодичної дії (тривалість 60 діб) [74]**

Показник	Барда			Фугат		
	вихідна	після обробки за 30°C (4 доби)	після обробки за 50°C (4 доби)	вихідний	після обробки за 30°C (4 доби)	після обробки за 50°C (4 доби)
Сухі речовини, %	7,2	4,1	3,2	4,2	2,0	1,3
ХСК, $\text{мг}/\text{дм}^3$	66 000	35 600	28 000	37 000	12 600	6 600
Кількість біогазу, см^3	-	4 800	6 200	-	3 500	4 600
Вихід біогазу на одиницю об'єму рідкої фази, $\text{м}^3/\text{м}^3$	-	12,0	16,0	-	8,8	11,5

Продовження таблиці 1.3

Показник	Барда			Фугат		
	вихідна	після обробки за 30 ⁰ С (4 доби)		вихідна	після обробки за 30 ⁰ С (4 доби)	
Ступінь біотрансформації сухих речовин, %	-	43,1	55,6	-	52,4	69,0
Ступінь біотрансформації компонентів за показником ХСК, %	-	46,1	57,6	-	65,9	82,2

Як і в роботі [29], так і в дослідженні [74] пропонують пришвидшити процес анаеробного розкладу шляхом попередньої ацидифікації, що заключається у витримці барди 3-5 діб. В наслідок чого вміст клітковини в сухій речовині знижується в 1,9 разів. Одночасно мінеральні речовини зростають в 4 рази, що свідчить про ефективну біотрансформацію органічної речовини.

Як видно з зазначеного вище, термофільний режим, з точки зору ступеня біотрансформації та виходу біогазу, є більш ефективним для анаеробного зброджування післяспиртової барди.

Проведення анаеробних процесів в термофільному режимі може бути виправданим у випадку, коли температура стоку, що поступає в реактор, має температуру (60-70⁰ С), що має місце у випадку післяспиртової барди [45]. Так, в процесі зброджування за температури 50-57⁰ С в UASB-реакторі було отримано 2,5-9,8 м³ біогазу з 1 м³ реактора за добу з вмістом СН₄ 60-70% [64-67].

В дослідженні [58] зброджування післяспиртової барди проводили в мезофільному режимі, для нейтралізації рН сирової барди використовували частину збродженої. Так як барда характеризується дефіцитом фосфору, то для підвищення ефективності анаеробного процесу в середовище вводили необхідну кількість суперфосфату. Отримано такі результати: зниження ХСК на анаеробному етапі переробки барди – 52,13-53,95%, БСК – 69,36-71,37 %,

летких жирних кислот 3,5-5,0%. Склад отриманого біогазу: 47,0-48,1% CO_2 , 1,9-2,0 H_2S , 50,0-51,0% CH_4 . У збродженій барді виявлено високу концентрацію сульфідів, що свідчить про конверсію сульфатів у сульфіді в процесі збродження і високу активність сульфатредуючих бактерій, які знижують активність метаногенів, результатом чого є низький вміст метану в біогазі.

Для вирішення цих проблем було проведено такі заходи: злив надмірної кількості активного мулу; контроль надмірної кількості ЗР в метантенку шляхом відстоювання ЗР барди перед впуском в метантенк; оптимізація коефіцієнта рециркуляції збродженої барди для підтримання стабільного значення pH – 7,0-7,2; підтримання постійної температури; видалення біогазу з метантенку з підтриманням мінімального його тиску для попередження потрапляння атмосферного повітря до реактора [75-79].

Ще одним способом переробки післяспиртової барди є її збродження з відпрацьованим активним мулом. В дослідженні [81] до барди додавали відпрацьований активний мул (АМ) біологічних станцій очистки спиртзаводу. Співвідношення барда : АМ – 3 : 19 (15% : 85 %). В дослідженні [82] використовувалась барда з анаеробним АМ з очисних споруд міста. Процес проводився за температури 48°C , $\text{pH} = 7$ підтримували шляхом додавання NaHCO_3 . Вихід біогазу становив $10,84 \text{ м}^3 / \text{м}^3$ барди.

Для обох випадків характерна проблема підтримання оптимальних значень pH та температури, що значно впливає на швидкість перебігу процесу та рівень виходу біогазу.

Останні публікації показують, що одним з перспективних методів анаеробного збродження барди є її збродження з відходами тваринницьких та птахоферм [62, 83-87]. Так, в роботі [83] коров'ячий гній використовували як посівний матеріал. Процес проводили за температури 35°C , pH субстрату підтримували на рівні 6,8-7,4 шляхом поступового додавання розчину Na_2CO_3 перед загрузкою до реактора, співвідношення БСК : N : P підтримували на рівні 100 : 2,5 : 0,5 шляхом додавання діамоній фосфату та сечовини, які є

необхідними речовинами для анаеробного зброджування. Максимальне зниження БСК, що спостерігали, становило 93 %.

В дослідженні [62] проводили сумісне зброджування барди та коров'ячого гною. Процес проводили за температури 35⁰ С, рН підтримували на рівні 7,02-7,04 шляхом додавання розчину Na₂CO₃, співвідношення гній : барда було 7 : 1 за об'ємом. Максимальне зниження ХСК становило 79,72%.

Процеси коферментації з різними косубстратами дають вищий вихід біогазу та метану, ніж анаеробне зброджування сирової барди, чи барди, інокульованої АМ очисних споруд в реакторі постійного перемішування. Але в таких методах залишається не вирішеною проблема закисання субстрату на початкових стадіях процесу, низький вихід біогазу та низький вміст в ньому метану через невідповідність співвідношення С : N = 30 : 1.

З точки зору косубстрату для анаеробного зброджування барди в Україні найдоцільніше використовувати послід птахів, так як серед тваринницьких відходів він має найбільший обсяг (табл. 1.4), а за рахунок виходу біогазу з нього (рис. 1.3), являється відмінним другим компонентом для барди.

Таблиця 1.4

Потенційні можливості анаеробної переробки тваринницьких відходів Вінницької області (на 01.01.2011) [89]

Величина	Свині	Корови	Інша ВРХ	Птиця	Вівці, кози	Разом
Поголів'я	439 600	179 100	138 100	10 285 300	37 700	
Добова кількість відходів, що необхідно переробляти, тис. тонн/добу	6,59	8,96	4,83	4,11	0,38	24,87
Річна кількість відходів, млн. тонн/рік	2,41	2,42	1,76	1,50	0,10	8,19
Добовий вихід біогазу, що може бути отриманий при анаеробній переробці, тис. м ³	156,94	90,09	82,17	524,55	4,74	858,5
Річний вихід біогазу, млн. м ³	56,50	32,43	29,58	188,84	1,71	309,06
Річна кількість електроенергії, млн. кВт·год	102,72	58,96	53,78	343,32	3,10	561,88

Використання посліду та барди в чистому вигляді для анаеробного зброджування є досить проблематичним. Першою проблемою є кислотність середовища – значення рН барди становить 3,7 – 4,6, за якого відбувається припинення життєдіяльності метаногенів. Другою – співвідношення С : N, що є досить важливим фактором метаногенезу, і має становити 30 : 1, що не характерно ні барді, ні пташиному посліду [93-97]. Для посліду характерним є значний вміст білка, який є джерелом N і відношення С : N є меншим за оптимальне. За таких умов може утворюватись аміак, що за певних концентрацій, призводить до інгібування процесу, а також може призвести до критичного росту показника рН [98, 99].

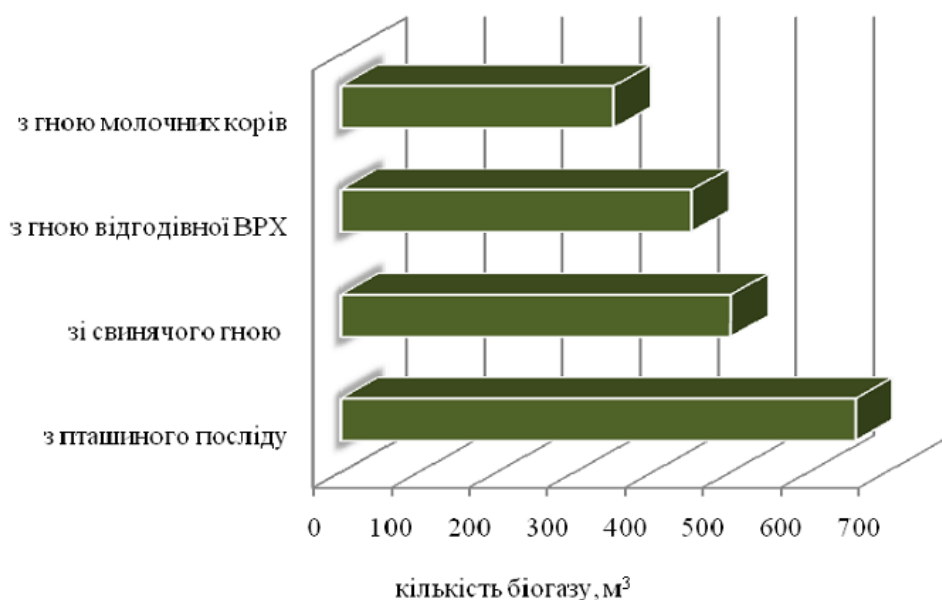


Рис.1.3. Кількість біогазу, яку можна отримати з 1 т сухої органічної речовини в результаті анаеробного зброджування [90]

Послід та барда, які утворюються у великих об'ємах в Україні та світі, як відходи виробництва потребують переробки, тому альтернативою технологіям переробки окремо посліду та барди, є їх сумісне анаеробне зброджування. Показано [100], що коферментація ПСБ та посліду вирішує описані вище проблеми закисання субстрату, та дисбалансу поживних речовин для біологічного агенту анаеробного зброджування.

Отже, узагальнюючи все вищесказане можна зробити висновок, що для утилізації зернової післяспиртової барди анаеробним методом з одержанням біогазу потрібно нейтралізувати кисле середовище рН та скоригувати співвідношення С : N до раціональних для метаногенезу значень. Для цього необхідно підібрати раціональне співвідношення косубстратів, за якого за рахунок високого вмісту нітрогену та лужного значення рН посліду, буде встановлено необхідні показники, характерні для анаеробного зброджування.

1.3 Параметри анаеробного процесу, що впливають на виділення біогазу

1.3.1 Температура

Існує три температурних інтервали, в яких відбувається розвиток метаногенних мікроорганізмів:

- психрофільний ($T < 23^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{опт}} = 20^{\circ}\text{C}$);
- мезофільний ($T = 25-45^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{опт}} = 32-42^{\circ}\text{C}$);
- термофільний ($T = 45-55^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{опт}} = 48-51^{\circ}\text{C}$) [98].

З точки зору швидкості проходження процесу бродіння та утворення біогазу найефективнішим є термофільний режим, так як метаболітична та репродуктивна здатність мікроорганізмів знаходиться в прямій залежності від температури. Але термофільний режим має ряд недоліків:

- з ростом температури зменшується вміст метану в біогазі;
- при термофільному режимі мікроорганізми більш чутливі до температурних коливань (не більше 1°C , в мезофільному режимі – $2-4^{\circ}\text{C}$);
- потребує додаткового обладнання для автоматизації та точного управління реактором [98, 101, 102].

При психрофільному режимі процес конверсії органічних речовин в біогаз проходить дуже повільно, тому з точки зору енергоефективності він не є рентабельним [103].

Отже, найдоцільніше анаеробне зброджування проводити в мезофільних умовах, що дозволяє ефективно використовувати потенціал субстрату та легко управляти процесом.

1.3.2 Кислотність середовища

Оптимумом рН для утворення оцтової кислоти та метану є $6,8 \div 8,0$ [104]. При зниженні рН нижче 6,0 та підвищенні вище 8,3 спостерігається інгібування метаногенезу [105]. Це відбувається за рахунок зниження життєдіяльності метаногенів.

Регуляція рівня рН в системі відбувається за рахунок карбонатного (працює в кислому середовищі) та амонійного (працює в лужному середовищі) буферів [104, 105]:



Оскільки, регулювання рН можна здійснювати шляхом введення певного виду субстрату [98, 104], то нейтралізувати кисле середовище ПСБ можна пташиним послідом, в якому присутні речовини, що дають лужну реакцію середовища.

1.3.3 Співвідношення С : N

Співвідношення С : N показує загальне співвідношення вуглеводів із загальним вмістом азоту. Оптимальне співвідношення карбону до нітрогену становить 30 : 1. Якщо співвідношення падає до рівня 8 : 1, то в зв'язку з великим вмістом амонію в субстраті сповільнюється розвиток бактерій за рахунок інгібуючої дії аміаку [98, 103].

Отже, визначення раціональної кількості косубстратів – ПСБ та посліду, які за рахунок високого вмісту карбону (ПСБ) та нітрогену (послід) забезпечать досягнення раціонального співвідношення С : N для метанового зброджування, є важливим завданням.

1.3.4 Гідравлічний час утримування

Одним з ключових факторів метаногенезу є гідравлічний час утримування – середній проміжок часу, протягом якого субстрат перебуває в реакторі, визначається за формулою [105, 106]:

$$\text{ГЧУ} = V_r/V, \quad (1.3)$$

ГЧУ – гідравлічний час утримування, доба; V_r – об'єм реактора, м^3 ; V – об'єм субстрату, що завантажується в реактор щодоби, м^3 .

Тривалість ГЧУ має бути достатньою для того, щоб кількість мікроорганізмів, присутніх в реакторі, могли ефективно конвертувати складні органічні речовини в біогаз. Чим швидше розкладається субстрат, тим коротшим ГЧУ характеризується процес [106].

Одним із завдань роботи є визначення раціонального ГЧУ за зброджування різних співвідношень ПСБ та пташиного посліду. Оптимально підібраний ГЧУ дає можливість отримувати максимальний вихід біогазу, тобто раціонально використовувати метантенк та потенціал біомаси. Якщо ГЧУ занадто тривалий – знижується ефективність установки; занадто короткий – біомаса не повністю розкладається, що впливає на вихід біогазу та біодобрива.

1.3.5 Навантаження за органічною речовиною

Навантаження за органічною речовиною – це та кількість органічної сухої субстанції, яка щодня буде подаватися в реактор ($\text{кг СОР}/\text{м}^3$ за добу).

Даний параметр обчислюється за рівнянням:

$$B_R = \frac{m \cdot c}{V_R} \quad (1.4)$$

де B_R – навантаження за органічною речовиною, СОР/м³ доба, m – маса субстрату, що подається за одиницю часу, кг/доба, c – концентрація органічної речовини, %, V_R – об'єм реактора, м³.

Ця величина залежить від температури та терміну зброджування. Тобто, чим нижча температура і чим більший час бродіння, тим більше органічних речовин може бути внесено до реактора.

На практиці часто зустрічається завантаження ферментера в 2-3 кг СОР/м³ за добу. Для проточних реакторів навантаження за органічною речовиною може досягати показників 10 кг СОР/м³ за добу і більше [98, 105-107].

Досить важливим завданням є визначення навантаження за органічною речовиною, оскільки чим вище завантаження бродильної камери, тим більший ризик зниження виходу продукту. Але разом з тим, високий показник дає можливість переробляти більшу кількість сировини за добу.

1.3.6 Вологість субстрату

На відміну від аеробних бактерій, метаногени можуть рости і розмножуватись лише у вологому середовищі (мін вологість 50%) [109].

Вихід біогазу залежить від концентрації твердих речовин в субстраті [102].

Раціональною концентрацією сухої речовини в ферментері є 10±5%. Якщо вміст сухої речовини менше ніж 5%, то процес характеризується низькою рентабельністю за рахунок великої кількості води в корисному об'ємі реактора. 15% вмісту сухої речовини є верхньою межею, при якій субстрат ще можна

перекачувати насосом, перемішувати або змішувати з іншими косубстратами [98].

Субстрати з високим вмістом води, до яких відносяться барда, досить неефективно займають ферментери, вимагають місця для зберігання і дають, в порівнянні з кількістю внесеного матеріалу, невеликий вихід газу [98].

Пташиний послід, навпаки, за рахунок високої концентрації сухої речовини, характеризується високим виходом біогазу, але збільшує енергетичні витрати на перемішування.

Тому розведення суміші косубстратів до раціонального значення для анаеробної ферментації є важливим етапом для підвищення рентабельності процесу.

1.3.7 Інгібітори

До інгібіторів відносять речовини, які при певних концентраціях перешкоджають нормальній життєдіяльності мікроорганізмів, результатом чого є зниження продукування метану [98, 108]. Серед них виділяють: кисень (оскільки метаногени – строгі анаероби), антибіотики, важкі метали, сірководень, аміак, сульфіді, детергенти, нітрати, органічні розчинники [107, 109]. В табл. 1.5 наведено граничні концентрації деяких інгібіторів метанового зброджування.

Таблиця 1.5

Граничні концентрації речовин-інгібіторів метанового зброджування [98, 104, 107]

Інгібітор	C, мг/дм ³
Кисень	>0,1
Cu	>10
Ca	>8000
Na	>8000
K	>3000
Mg	>3000

Продовження таблиці 1.5

Інгібітор	C, мг/дм ³
NH ₃	>3000
H ₂ S	>50
Сульфіди	>200
Нітрати	>50
Органічні кислоти	>3000

Висновки до розділу 1

1. Необхідність переробки основного відходу спиртового виробництва – післяспиртової барди зумовлена її великими обсягами та невеликим терміном зберігання. Розклад речовин, що містяться в післяспиртовій барді при зберіганні, спричиняє антропогенне навантаження на навколишнє середовище. Існуючі технології переробки післяспиртової барди, що користуються найбільшою популярністю, базуються на фізичних методах і є енерго- та ресурсозатратними.

2. Показано, що найбільш рентабельною технологією переробки ПСБ є її зброджування в анаеробному мезофільному режимі з одержанням біогазу. Основними проблемами, що виникають при анаеробній ферментації ПСБ, є низьке значення рН, що призводить до інгібування метаногенезу уже на перших стадіях процесу; нестача фосфору та нітрогену в субстраті, що негативно впливає на ефективність процесу та порушує раціональне співвідношення C : N метаногенезу.

3. Встановлено, що для забезпечення раціональних параметрів процесу продукування метану застосовують хімічні речовини та косубстрати. В літературних джерелах відсутні дані щодо оптимального косубстрату для ПСБ, який би дозволяв здійснювати зброджування без введення додаткових хімічних речовин.

4. Виходячи з розвитку птахівництва в Україні та характеристик посліду визначено, що використання посліду як косубстрату для утилізації

післяспиртової зернової барди з одержанням метану є технологічно обґрунтованим.

Для створення технології отримання біогазу з ПСБ за використання посліду як косубстрату необхідно визначити:

- раціональні співвідношення компонентів ПСБ : послід;
- співвідношення інокуляту до субстрату;
- технологічні параметри процесу отримання біогазу з максимальним вмістом метану.

Публікації за розділом:

1. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Сучасні методи переробки та утилізації зернової післяспиртової барди. *Innov Biosyst Bioeng* **2018**, 2 (2), с 125–134.
2. Голуб, Н. Б., Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Лелеко, І. Г. Одержання біогазу за використання відходів виробництв. *Відновлювана енергетика ХХІ століття*, Тези Доповідей 12 Міжнародної Конференції, смт. Миколаївка, Крим, Україна, Вересень 10-14; Вікторія : Київ, 2012; с 601.
3. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Отримання альтернативних джерел енергії з відходів спиртового виробництва. *Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*, Тези Доповідей Дев'ятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Квітень 6-7, 2017, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів, 2017; с 151–154.
4. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробне зброджування висококонцентрованих стічних вод спиртзаводу з отриманням біогазу. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Тези Доповідей V Міжнародної Науково-практичної Конференції, Жовтень 26-27, 2017, Київ, Україна; НТУУ «КПІ» : Київ, 2017; с 181–182.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вибір напрямків досліджень

Оскільки на сьогодні одними з пріоритетних напрямків розвитку науки та техніки в Україні та світі є паливо та енергетика, а також екологія і раціональне природокористування, то конверсія відходів спиртового виробництва в енергоносії є досить актуальною. Метою роботи є розробка біотехнології одержання біогазу з відходів спиртового виробництва. Але наявність суттєвих проблем анаеробного зброджування ПСБ в чистому вигляді: закисання субстрату та припинення процесу метаногенезу, дефіцит поживних елементів призводить до необхідності дослідження можливих методів їх вирішення. Одним з підходів до вирішення таких проблем є коферментація ПСБ з багатим на елементи живлення та значною лужністю косубстратом. Таким косубстратом може бути послід, який за раціонального співвідношення з ПСБ нейтралізує кисле значення рН та забезпечує оптимальне співвідношення С : N для метаногенезу.

Оскільки пташиний послід також належить до екологічно небезпечного відходу, який як і барда утворюється у великих обсягах, його переробка теж є актуальною.

Анаеробне зброджування – процес, який залежить від багатьох факторів:

- рН середовища;
- температурного режиму;
- вологості та якісного складу компонентів субстрату;
- співвідношення С : N та ін. [110, 111].

Одним з напрямків дослідження є визначення параметрів одержання біогазу під час коферментації посліду з ПСБ. Для ефективного використання потенціалу косубстратів необхідно дослідити залежність виходу метану від співвідношення основних компонентів суміші субстратів: ПСБ та посліду; від

температури зброджування; від співвідношення інокуляту та субстрату під час запуску реактора.

Оскільки в одній анаеробній стадії процесу одержання біогазу під час коферментації неможливо досягти показників очищення високонцентрованої стічної води (ПСБ), та для забезпечення неперервності процесу подачі ПСБ пропонується на другій стадії використовувати рідку фракцію після першого метантенка, що періодично вилучається. Тому для підвищення ефективності, стабільності та зниження енергоспоживання біотехнологічних процесів очищення стічних вод та отримання енергоносіїв використовують гранульований анаеробний мул. Такий мул, за рахунок своїх властивостей, дає можливість збільшити концентрацію біомаси в метантенку. Тому другим напрямком дослідження є вивчення процесу грануляції за використання різних центрів грануляції. В ролі таких центрів виступають: активоване вугілля, модифіковане вугілля за рахунок осадження іонів кальцію, йони Fe^{3+} у вигляді FeCl_3 , сорбенти на основі тальку та силікагелю, пивна дробина [112].

2.2 Обладнання та методи дослідження процесу утилізації ПСБ та отримання біогазу

2.2.1 Устаткування

Процес анаеробного зброджування в лабораторних умовах проводили в установці, що складалась з анаеробних реакторів, оснащених лопатевими мішалками для перемішування середовища, газгольдерів мокрого типу для збору біогазу, нагрівального елемента (електричний тен), термореле для регуляції та підтримки постійної температури, термостату з теплоносієм (вода) для забезпечення постійної температури процесу ферментації. Установка зображена на рис. 2.1, 2.2.

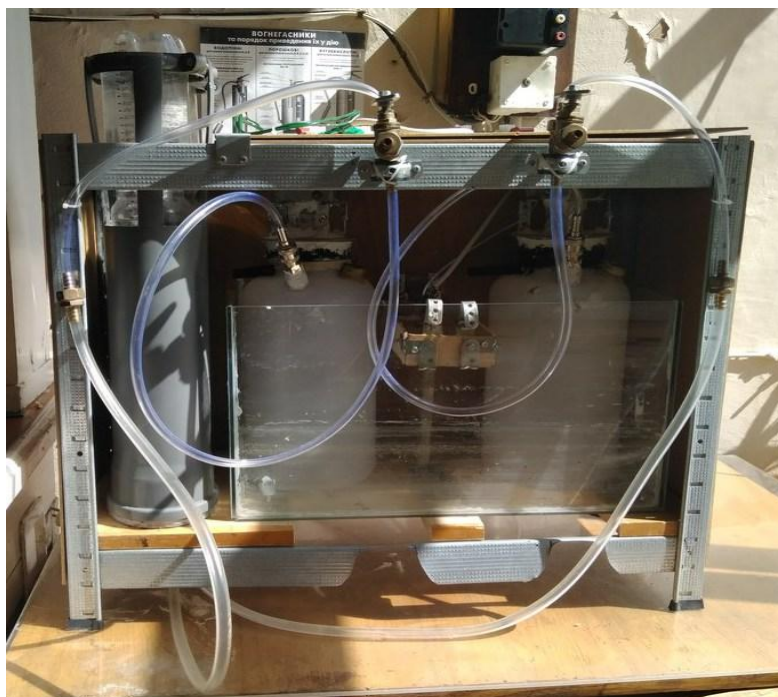


Рис.2.1. Фото лабораторної установки

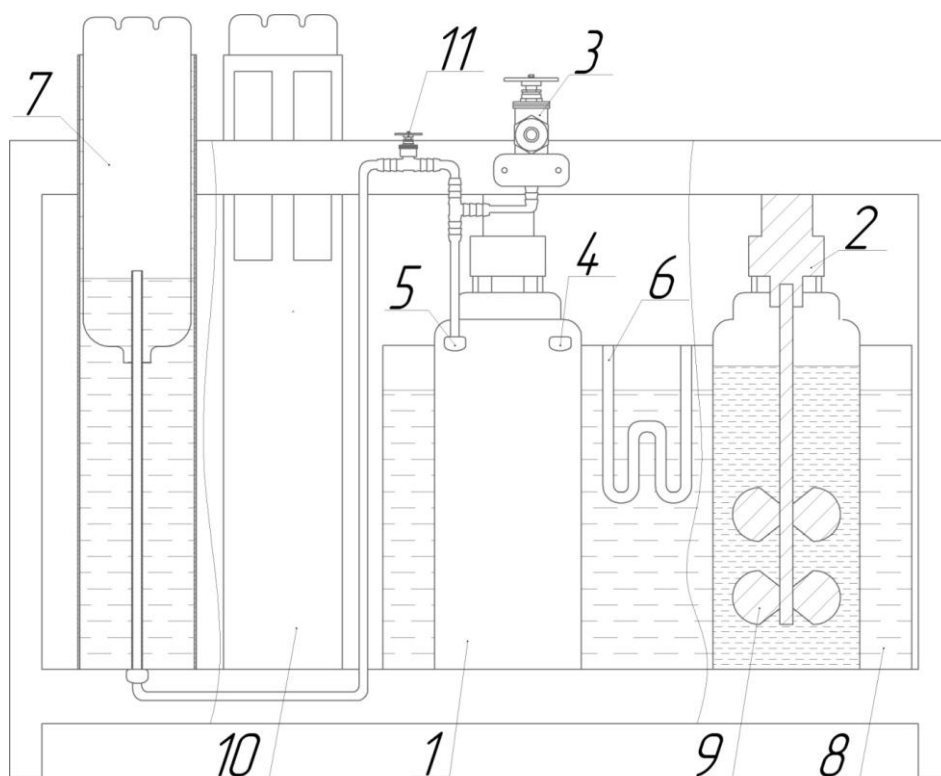


Рис.2.2. Схема лабораторної установки: 1 – реактор, 2 – двигун, 3 – кран/пробовідбірник/факел, 4 – пробовідбірник для субстрату, 5 – отвір для відводу біогазу, 6 – нагрівальний елемент (ТЕН), 7 – купол газгольдера, 8 – термостат з теплоносієм (вода), 9 – мішалка, 10 – газгольдер мокрого типу, 11 – кран для перекриття відводу біогазу в газгольдер.

2.2.2 Процес одержання біогазу

Анаеробне одержання біогазу здійснювали шляхом коферментації післяспиртової зернової барди та пташиного посліду. Вологість суміші доводили до показників (95-85% [98]) шляхом додавання виробничої стічної води спиртзаводу.

Зброджування проводили в мезофільному режимі за температур $36-42\pm 1^{\circ}\text{C}$. Мезофільний режим обрано виходячи з наступного: на відміну від психрофільного він не потребує довгого часу зброджування; стабільність процесу не чутлива до температурних коливань, як термофільний, і менш енергозатратний. Постійну температуру в реакторах підтримували за використання водяного термостату (рис.2.2, поз.8) – акваріум з теплоносієм (вода). Нагрівання теплоносія здійснювали теном (рис.2.2, поз.6) потужністю 1 кВт (Україна). Нагрів тону регулювали за допомогою термореле (ТР-10Р) з температурним датчиком (DS18B20).

Перемішування здійснювали лопатевими мішалками (рис.2.2, поз.9), швидкість перемішування 60 об/хв.

Біогаз, що утворювався під час зброджування, через отвір для відводу газу (рис.2.2, поз. 5), по трубопроводах направлявся до газгольдеру (рис.2.2, поз. 10), де за допомогою шкали, фіксували його добовий об'єм, потім спалювали на факелі (рис.2.2, поз. 3). Відбір проб біогазу здійснювали через пробовідбірник (рис.2.2, поз. 3). Відбір проб субстрату здійснювали через пробовідбірник (рис.2.2, поз. 4).

Завантаження реактора та відбір збродженої сировини та розчину проводили через отвір в кришці реактора (рис.2.2, поз.4).

Аналіз проб біогазу проводили за використання газового хроматографа ЛХМ-8-МД (РФ) за стандартною методикою [115].

Зброджування проводили в діапазоні рН процесу – 6,8-8,0. Визначення водневого показника рН проводили за допомогою рН-метра 150-МИ (РФ) за стандартною методикою [113].

2.2.3 Характеристика сировини

Післяспиртова зернова барда та виробнича стічна вода надана Червонослобідським спиртовим заводом, Київської області, де сировиною для виробництва спирту слугує пшениця та кукурудза. Послід птахів надано ВАТ «Авангард», Жажківського району, Черкаської області. Інокулят, що використовували, було взято з лабораторної установки анаеробного зброджування пташиного посліду з різними видами рослинної сировини кафедри екобіотехнології та біоенергетики КПІ ім. Ігоря Сікорського.

Характеристика компонентів субстрату наведено в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Вміст речовин у компонентах субстрату [¹ власні дослідження, ²[33], ³ дані надано спиртзаводом, ⁴ [116]]

Показник	ПСБ	Стічна вода	Послід
ХСК, г/дм ³	40±1,26 ¹	0,9±0,04 ¹	-
БСК, г/дм ³	26±1,06 ¹	0,2±0,01 ¹	-
ЗР, г/дм ³	26,3±1,27 ¹	0,038±0,001 ¹	-
Вміст сухої речовини, %	5,4±0,20 ¹	0,5±0,02 ¹	41,3±0,52 ¹
Суша орг. речовина, % від СР	94,8±1,09 ¹	70,7±0,66 ¹	90,1±1,10 ¹
Зольність, % від СР	5,2±0,24 ¹	29,3±1,44 ¹	9,90±0,25 ¹
рН	3,7±0,11 ¹	6,3±0,12 ¹	8,4±0,14 ¹
Сирий протеїн, % від СР	21,6 ²	-	26,58 ⁴
Сирий жир, % від СР	10,7 ²	-	4,8 ⁴
Сира клітковина, % від СР	10,4 ²	-	14,89 ⁴
БЕР, % від СР	43,7 ²	-	46-48 ⁴
Азот загальний, % від СР	1,28 ²	0,003 ³	4,36 ⁴
Кальцій (в перерахунку на СаО), % від СР	0,17 ²	1,2 ³	5-7 ⁴
Фосфор загальний (в перерахунку на Р ₂ О ₅), % від СР	0,29 ²	0,02 ³	3,5-4 ⁴
Лізин, % від СР	0,71 ²	-	0,3 ⁴
Цистин, % від СР	0,2 ²	-	0,05 ⁴
Метіонін, % від СР	0,28 ²	-	0,22 ⁴

2.2.4 Біологічний агент анаеробного зброджування

Біологічним агентом процесу анаеробного зброджування являється анаеробний мул. Вважається, що у процесі бродіння приймає участь п'ять груп бактерій, які і формують активну біомасу мулу.

До першої групи відносяться бактерії переважно родів *Bacillus*, *Micrococcus*, *Pseudomonas* і *Clostridium*, що здійснюють стадії ферментативного гідролізу й кислотоутворення. Майже всі бактерії цієї групи відносяться до швидкоростучих факультативних анаеробів із оптимумом росту при значеннях рН 4-5. Бактерії виділяють у середовище екзоферменти, за участю яких здійснюється гідроліз і переведення твердих нерозчинних сполук у розчинний стан [107].

Бактерії роду *Bacillus*. Являються аеробами або факультативними анаеробами. Відношення до підвищеної температури та рН сильно варіює. Хемоорганотрофи; метаболізм бродильного або дихального типу. Розкладають складні вуглеводи до суміші летких та нелетких органічних кислот [117].

Рід *Clostridium*. Із вуглеводів або пептону зазвичай утворюють суміш органічних кислот та спиртів. Ріст на повітрі, якщо і можливий, то досить незначний, а споруляція подавлена [117].

Рід *Micrococcus*. Облігатні аероби, хемоорганотрофи, метаболізм дихального типу, при використанні вуглеводів часто утворюють кислоту в невеликих кількостях або не утворюють зовсім. Оптимальна температура для росту 25⁰-37⁰С.

Бактерії роду *Pseudomonas*. Культури клітин даного роду мають здатність розкладати білки, використовувати вуглеводи, розщеплювати крохмаль, клітковину, вуглеводні, сполуки ароматичного ряду і інші складні речовини [117].

Більшість бактерій роду *Pseudomonas* володіють гетеротрофним типом обміну речовин, тобто для побудови тіла їм потрібна готова органічна речовина. Біосинтетичні процеси при цьому здійснюються за рахунок обміну

окиснювального типу, де кисень є кінцевим акцептором електронів, перенесення яких пов'язане з системою цитохромів. Деякі представники цього роду можуть існувати за рахунок анаеробного нітратного дихання, інші використовують енергію окиснення водню [117].

У процесі метаноутворення можуть приймати участь п'ять основних груп метаногенних бактерій, які відрізняються морфологічно: *Methanococcus*, *Methanobacterium*, *Methanospirillum*, *Methanotrix*, *Methanosarcina*. Метаногенні бактерії – це строгі анаероби, які дуже чутливі до присутності в середовищі розчиненого кисню (концентрація кисню не повинна перевищувати 0,01 мг/дм³) та нітратів, потребують підтримання оптимальних значень рН – 7,0-7,5. Для нормального розвитку метаногенних бактерій необхідна наявність у достатній кількості джерел карбону (ацетат-іону й вуглекислого газу), джерела енергії (водню), джерела нітрогену (аміаку), джерела сульфору (сульфідів і сульфатів), мікроелементів (калію, натрію, кальцію, магнію, кобальту, міді, бору, цинку, молібдену). Деякі з цих мікроелементів при високих концентраціях можуть бути дуже токсичними для метаногенних бактерій [118].

2.3 Методики визначення сухої речовини, зольності, ХСК та БСК

Масу речовин визначали за використання вагів Scout PRO, модель SPE–123 (США) з похибкою не більше 0,1 г для сухого залишку та 0,001 г для визначення зольності.

Визначення сухої речовини в барді проводили за методикою висушування до постійної маси з використанням розрихлювача (прокалений кварцевий пісок) [119]. Розрихлювач брали в розрахунку 25 г на 1 г сухої речовини. Висушування проводили за температури 105⁰ С до постійної маси (різниця не повинна перевищувати 0,001 г). Відсоткове значення сухих речовин в пробі визначали за формулою:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{a} \quad (2.1)$$

де m_1 – маса склянки з висушеним піском, г; m_2 – маса склянки з висушеними пробю та піском, г; a – наважка барди, г.

Вміст золи визначали шляхом прокалювання в муфельній печі в фарфоровому тиглі до постійної маси за температури 800°C . Перед спалюванням зразки висушували в сушильній шафі за температури 105°C до постійної маси [119].

Хімічне споживання кисню визначали за стандартною дихроматною методикою арбітражним та прискореним методами [120].

Арбітражний метод. Пробу в 20 см^3 або менший її об'єм, доведений дистильованою водою до 200 см^3 , вміщували в колбу із шліфом для кип'ятіння. Додавали 10 см^3 0,25 Н або 0,05 Н розчину дихромату калію, 0,4 г сульфату срібла, 5 штук скляних кульок. Суміш перемішували і до неї обережно доливали 30 см^3 концентрованої сульфатної кислоти. Проводили кип'ятіння протягом 2 годин зі зворотним холодильником. Після охолодження додавали в колбу 100 см^3 дистильованої води і 10-15 крапель розчину N-фенілантранілової кислоти. Залишок дихромату калію титрували 0,1 Н розчином солі Мора до зміни забарвлення розчину.

У холостому досліді замість проби використовували дистильовану воду.

Розрахунок ХСК проводили за рівнянням:

$$x = \frac{(a-b) \cdot C_n \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{2000(a-b)}{V} \cdot K \quad (2.2)$$

де: a – об'єм розчину солі Мора, витрачений на холостий дослід, см^3 ; b – об'єм проби розчину солі Мора, витрачений на титрування проби, см^3 ; C_n – нормальна концентрація солі Мора, г-екв/дм³; V – об'єм проби води, см^3 ; 8 – еквівалент кисню.

Прискорений метод. Якщо ХСК води, яку аналізували, знаходиться у межах 500-400 мг O_2 / дм³, то для аналізу відбирали 1 см³ проби; за вмісту 50 - 400 мг O_2 /дм³ – 5 см³ проби; понад 4000 мг – проби розбавляли.

До проби додавали 2,5 см³ розчину дихромату калію (0,25 Н), 0,4 г сульфату срібла і, перемішуючи, концентровану сульфатну кислоту (7,5 см³ на 1 см³ проби, 15 см³ на 5 см³ проби). При цьому температура розчину підвищувалась понад 100⁰ С. Через 2 хв. розчин охолоджували до кімнатної температури, додавали 100 см³ дистильованої води і титрували надлишок дихромату калію розчином солі Мора, як зазначено в арбітражному методі.

ХСК визначали за формулою [120]:

$$\text{ХСК} = 1,2 \cdot ((V_0 - V) \cdot 0,1 \cdot K \cdot 8 \cdot 1000/a) - 18,5, \quad (2.3)$$

де V_0 , V – відповідно обсяги розчину солі Мора, які пішли на титрування холостої та досліджуваної проб, см³; 0,1 – нормальність розчину солі Мора; K – поправочний коефіцієнт для приведення розчину солі Мора до 0,1 н.; 8 – еквівалент кисню; a – об'єм аналізованої води, см³; 1,2 і 18,5 – коефіцієнти для приведення даних прискореного методу до показників арбітражного методу визначення ХСК

Визначення біохімічного споживання кисню. Відстояну пробу наливали в склянку для інкубації. Фіксували розчинений кисень, для чого в склянку вводили 1 см³ (об'єм склянки до 150 см³) чи 2 см³ (об'єм склянки більше 150 см³) розчину сульфату мангану (1,25 М) та 1 см³ чи 2 см³ лужного розчину йодиду калію (0,9 М). Суміш перемішували та поміщали в темне місце на 10 хв.

Коли осад займав менше половини висоти склянки до проби доливали 5 чи 10 см³ (залежно від об'єму склянки) розчину соляної кислоти (7,5 М) та перемішували. Після зникнення осаду відбирали 50 см³ розчину та переносили його в колбу для титрування. Титрували розчином тіосульфату натрію до світло-жовтого кольору. Потім додавали 1 см³ розчину крохмалю і титрували до зникнення синього забарвлення.

Розрахунок БСК проводили за рівнянням

$$X = \frac{M \cdot C_m \cdot V_m \cdot V \cdot 1000}{50 \cdot (V - V_1)}, \quad (2.4)$$

де M – еквівалентна маса кисню, 8 мг/ммоль; C_m – концентрація розчину тіосульфату натрію моль/дм³; V_m – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, см³; V – об'єм кисневої склянки, см³; V_1 – сумарний об'єм розчинів сульфату мангану та йодиду калію, доданих в склянку при фіксуванні розчиненого кисню, см³ [121].

2.4 Визначення концентрації ЛЖК, загального азоту, загального органічного вуглецю та співвідношення C : N

Визначення концентрації ЛЖК проводили методом високоефективної рідинної хроматографії з використанням спектрофотометричного детектування (210 нм).

Аналіз проводили за допомогою рідинного хроматографа Shimadzu LC-20 Prominence зі спектрофотометричним і рефрактометричним детекторами (Японія) на колонці Grace Organic Acid Column довжиною 150 мм, діаметром 4,6 мм та розміром пор 4 мкм з відповідною предколонкою.

Для розділення суміші ЛЖК (оцтової, масляної, пропіонової) аналіз проводили в градієнтному режимі як складу рухомої фази, так і швидкості потоку. Швидкість потоку рухомої фази до 7 хв – 0,5 см³/хв, потім – 1 см³/хв.

Визначення загального азоту методом персульфатного окиснення.

В дві пробірки за допомогою піпетки поміщали по 10 см³ проби додавали по 5 см³ розчину персульфату калію (ч.д.а.) і 2 см³ розчину гідроксиду натрію (1,5 моль/дм³). Пробірки закривали пробками-холодильниками, заповненими дистильованою водою, і негайно поміщали в киплячу водно-гліцеринову баню. Під час відбору аліквоти для визначення масової концентрації загального азоту,

пробу ретельно перемішували струшуванням протягом 3 хв., після чого відбирали аліквоту для аналізу.

Паралельно проводили аналіз холостої проби. Для цього в дві пробірки поміщали по 10 см³ дистильованої води замість розчину. Температура бані, виміряна через 15 хв після установки в неї пробірок, була $(104 \pm 1)^0$ С.

Через 45 хв пробірки виймали з бані та відразу додавали до гарячого розчину 2 см³ розчину гідроксиламіну (ч.д.а). Через 30 хв вміст кожної пробірки кількісно переносили в мірні колби місткістю 50 см³, попередньо сполоснувши пробки-холодильники невеликою кількістю дистильованої води. Доводили вміст колб дистильованою водою до мітки і перемішували. Отримані розчини фільтрували через фільтр "біла стрічка" в конічні колби місткістю 50 см³, відкидаючи перші порції фільтрату. Потім вимірювали оптичну щільність фільтратів на спектрофотометрі при довжині хвилі 210 нм в кварцових кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Розчин порівняння – дистильована вода. Значення усередненої оптичної густини холостого дослідів віднімали від значення оптичної густини проб.

Масову концентрацію загального азоту в пробі води X мг/дм³, розраховували за формулою:

$$X = \frac{q \cdot 1000}{V}, \quad (2.5)$$

де q – вміст загального азоту в пробі, знайдений за градуальною залежністю, мг; V – об'єм аліквоти проби, взятий для аналізу, см³ [122].

Вміст загального органічного вуглецю (ЗОВ) та співвідношення $C : N$ визначали розрахунковим методом.

Оскільки співвідношення БСК/ЗОВ за [123] становить 1,6, то звідси:

$$ЗОВ = \frac{БСК}{1,6}, \text{ мг/дм}^3 \quad (2.6)$$

Співвідношення $C : N$ визначали за формулою:

$$\frac{C}{N} = \frac{ЗОВ}{X}, \quad (2.7)$$

де X – масова концентрація загального азоту в пробі, мг/дм³; $ЗОВ$ – вміст загального органічного вуглецю в пробі, мг/дм³.

2.5 Грануляція анаеробного мулу

Для підвищення вмісту мулу в середовищі реактора одержували його гранули за використання різних центрів адсорбції (активоване вугілля, пивна дробина, сорбенти на основі тальку та силікагелю, хлорид феруму (III)). Процес грануляції проводили за використання лабораторного шейкера з підігрівом за температури $37 \pm 2^{\circ} \text{C}$ в анаеробних умовах, швидкість перемішування 60 об/хв. Реакторами слугували конічні колби з газовивідною системою для відведення біогазу, що утворювався, та унеможливлення надходження повітря в середовище реактора.

2.6 Мікроскопічні методи дослідження

Дослідження морфології вільноплаваючого мулу та оцінку утворення гранул анаеробним мулом проводили за допомогою мікроскопу XSP-139TP (Ulab ТМ, Китай) зі збільшенням 20х з приставкою до мікроскопу – енергодисперсійний спектрометр (ЕДС) Oxford X-Max 50. Дані дослідження проводили за стандартною методикою [124].

2.7 Математична та статистична обробка одержаних даних

Статистичну обробку починали з розрахунку середнього арифметичного для серії дослідів (мінімум три повтори). Даний параметр розраховували за формулою:

$$\overline{X_k} = \frac{\sum_{i=1}^n X_{k,i}}{n_k}, \quad (2.8)$$

де $\overline{X_k}$ – середнє значення, $X_{k,i}$ – результат і-го виміру k-ї серії вимірів.

Далі обчислювали стандартне відхилення:

$$S_k = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{k,i} - \overline{X_k})^2}{n_k - 1}}, \quad (2.9)$$

Для обчислення довірчого інтервалу серії паралельних дослідів використовували формулу:

$$\Delta X = \frac{t_{p,v} \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.10)$$

де $t_{p,v}$ – табличне значення критерію Стюдента.

Абсолютну (Δx) та відносну (ε) похибки вимірювань визначали за формулами відповідно:

$$\Delta x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta x_i|, \quad (2.11)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle}, \quad (2.12)$$

Графічне оформлення отриманих результатів проводили за допомогою програмного пакету Microsoft Office 2016 (Excel).

Розробку апаратурної та технологічної схеми проводили за допомогою програмного забезпечення АСКОН КОМПАС 3d V17.

Висновки до розділу 2

Лабораторна біогазова установка дозволяє отримувати біогаз з ПСБ з додаванням косубстрату – пташиного посліду. Дана установка дає можливість відводити, заміряти кількості біогазу та відбирати його проби; відбирати та заміщати частину збродженої сировини; змінювати температурний режим процесу та швидкість перемішування.

Використані в роботі методи аналізу дозволяють встановити параметри процесу метанового бродіння ПСБ та визначити їх раціональне значення. Визначення вологості та зольності косубстратів, показників забруднення стічних вод, рН та компонентного складу біогазу дозволяє розрахувати завантаження реактора, співвідношення косубстратів, співвідношення інокуляту до субстрату та проводити корегування параметрів процесу залежно від одержаних значень.

Використане в дисертаційній роботі устаткування та методи дають змогу вирішити поставлені задачі досліджень.

РОЗДІЛ 3

ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ПІСЛЯСПИРТОВОЇ БАРДИ ПРИ ЇЇ КОФЕРМЕНТАЦІЇ З ПТАШИНИМ ПОСЛІДОМ

Основними проблемами анаеробного зброджування ПСБ є її кислотність ($\text{pH} = 3,7 \div 4,5$ [17]) та відсутність раціонального співвідношення елементів живлення $\text{C} : \text{N}$. Для забезпечення необхідних параметрів ефективного виробництва біогазу та утилізації ПСБ пропонується використання посліду птахів як косубстрату. За рахунок вмісту в посліді сполук, що створюють лужне середовище, можна забезпечити раціональні значення pH для процесу метаногенезу. Вміст біогенних елементів в посліді також дозволяє забезпечити мікробіоту усіма елементами живлення, які необхідні для їх розвитку. Тому однією з задач, що вирішувались в даному розділі, є визначення співвідношення косубстратів за сухою речовиною, за якої спостерігається максимальний вихід біогазу та вміст метану в ньому.

Асоціація мікроорганізмів-деструкторів сировини та продуцентів метану в мезофільному режимі є чутливою до зміни температури на $2-4^\circ\text{C}$ [98]. Оскільки ПСБ, що виходить з процесу, має високу температуру 72°C , то проведення процесу за вищих температур не буде впливати на енергоспоживання. Тому задачею, що вирішували в розділі, також було визначення раціональної температури, за якої вихід метану є максимальним.

Для забезпечення сталості процесу утилізації субстрату, що складається з ПСБ та посліду, за максимальної швидкості перебігу біохімічних реакцій розкладу та синтезу необхідно було визначити раціональне співвідношення інокуляту до субстрату за різного вмісту органічних речовин.

Оскільки головною задачею технології, що розробляється, є утилізація післяспиртової барди, то також необхідно було з'ясувати об'єм (частину) збродженого розчину, який можна заміщувати на свіжу післяспиртову барду без зміни параметрів процесу утворення метану, а саме pH розчину.

3.1 Співвідношення косубстратів

Оскільки пташиний послід як і ПСБ може мати змінне значення рН, то для досягнення раціональних для метаногенезу значень кислотності середовища рН (6,8-8) його кількість визначали експериментально. Одним з основних критеріїв співвідношення косубстратів для запуску процесу, окрім значення рН, слугувало раціональне співвідношення С : N кінцевого субстрату.

3.1.1 Вплив співвідношення косубстратів на значення рН середовища ферментації

Для з'ясування впливу співвідношення післяспиртової барди та посліду за сухою органічною речовиною на вихід біогазу змінювали співвідношення косубстратів таким чином, щоб значення рН в реакторі знаходилося в межах 6,8–8,0. Так як значення рН стічної води, яку використовували для розведення, складає 6,3, його впливом на концентрацію іонів водню знехтували.

В табл.3.1 наведено дані вмісту СОР та зольності для косубстратів.

Таблиця 3.1

Вміст СОР та зольності для косубстратів

Косубстрат	СОР,% від СР	Зольність, % від СР
ПСБ	94,8±1,09	5,2±0,24
Послід	90,1 ± 1,10	9,9 ± 0,25
СВ	70,7±0,66	29,3±1,44

Для визначення раціонального для максимального виходу біогазу співвідношення косубстратів за сухою органічною речовиною було проаналізовано наступні композиції, які наведено в табл. 3.2. Для з'ясування вкладу в продуктивність та стабільність процесу метаногенезу кожного із субстратів, кількість доданого інокуляту за сухою органічною речовиною для

всіх проб була однаковою і складала $29 \pm 1\%$ за сухою органічною речовиною від загального завантаження реактора.

Таблиця 3.2

Співвідношення косубстратів за сухою органічною речовиною

№ проби	Показник					
	ПСБ		Послід		СВ	
	СОР, г	% від загального СОР	СОР, г	% від загального СОР	СОР, г	% від загального СОР
1	24,0 \pm 1,14	58,4 \pm 0,47	15,1 \pm 0,34	38,7 \pm 0,59	1,2 \pm 0,06	2,9 \pm 0,15
2	22,0 \pm 0,34	57,3 \pm 0,47	15,0 \pm 0,19	39,1 \pm 0,64	1,4 \pm 0,05	3,6 \pm 0,17
3	19,8 \pm 0,25	46,1 \pm 0,83	20,6 \pm 0,25	50,0 \pm 0,59	1,4 \pm 0,02	3,4 \pm 0,18
4	22,8 \pm 0,50	45,7 \pm 0,19	26,2 \pm 0,38	52,5 \pm 0,50	0,9 \pm 0,04	1,8 \pm 0,12
5	22,3 \pm 0,41	44,2 \pm 0,50	27,2 \pm 0,34	54,0 \pm 1,20	0,9 \pm 0,03	1,8 \pm 0,13
6	20,6 \pm 0,34	43,3 \pm 0,38	26,2 \pm 0,41	54,7 \pm 0,53	1,1 \pm 0,01	2,3 \pm 0,14
7	18,4 \pm 0,34	36,5 \pm 0,50	30,9 \pm 0,41	61,3 \pm 0,33	1,1 \pm 0,02	2,2 \pm 0,13
8	13,6 \pm 0,41	29,9 \pm 0,55	30,9 \pm 0,34	67,0 \pm 0,38	1,5 \pm 0,05	3,3 \pm 0,16
9	9,6 \pm 0,34	22,6 \pm 0,78	31,9 \pm 0,25	73,5 \pm 0,49	1,7 \pm 0,08	3,9 \pm 0,19

Співвідношення основних косубстратів (ПСБ : послід) за СОР наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Співвідношення післяспиртова барда : послід за сухою органічною речовиною

	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5	Проба №6	Проба №7	Проба №8	Проба №9
ПСБ : послід	1:0,6	1:0,7	1:1,0	1:1,1	1:1,2	1:1,3	1:1,7	1:2,3	1:3,3

Зброджування проводили за температури $40 \pm 1^{\circ}$ С, в реакторах об'ємом $1,5 \text{ дм}^3$ з коефіцієнтом наповнення 0,8, перемішування здійснювали один раз на добу. Зброджування проводилось протягом 20-ти діб. За даний період часу

спостерігався вихід на стабільний режим продукування біогазу та розкладу органічної речовини.

Значення рН проб перед ферментацією та після 20-ти діб проведення процесу наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4

Значення рН проб на початку та вкінці зброджування

	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5	Проба №6	Проба №7	Проба №8	Проба №9
рН (перша доба)	6,82± 0,13	6,87± 0,14	6,92± 0,14	7,21± 0,15	7,23± 0,13	7,28± 0,15	7,30± 0,16	7,50± 0,16	7,63± 0,17
рН (20-та доба)	5,86± 0,12	5,30± 0,10	5,49± 0,11	7,33± 0,14	7,19± 0,13	7,21± 0,13	7,58± 0,16	7,49± 0,15	7,78± 0,18

Як видно з табл. 3.3 та 3.4, для забезпечення значення рН в заданому діапазоні (6,8-8,0) співвідношення ПСБ до посліду коливається в межах від 1:0,6 до 1:3,3. Тобто, використання посліду як косубстрату для нейтралізації кислотності ПСБ та доведення значення рН до показників, за яких відбувається процес метаногенезу при високій швидкості, можливий при його співвідношенні до ПСБ за сухою органічною речовиною 1 : 0,5. Подальше зменшення кількості посліду в субстраті призводить до зниження значення рН. В той же час дані табл.3.4 свідчать, що за умови вмісту посліду за сухою органічною речовиною менше, ніж ПСБ (тобто співвідношення 1 : 1) відбувається закиснення середовища, що впливає на метаболізм мікроорганізмів. Тобто така система не є стабільною для процесу метаногенезу.

3.1.2 Залежність виходу біогазу від співвідношення косубстратів

Динаміка виходу біогазу за 30 діб та загальний вихід біогазу за 20 діб ферментації за різного співвідношення компонентів субстрату наведено на рис. 3.1 і 3.2, відповідно. Для дослідження процесу анаеробного зброджування барди було обрано 20-денний термін, оскільки, як видно з рис. 3.1, починаючи з

14-19 доби більша частина проб характеризується припиненням процесу метаногенезу.

В перші дві доби відбувається деградація сировини, біогаз містить в основному CO_2 , вміст метану не перевищує 20–30%.

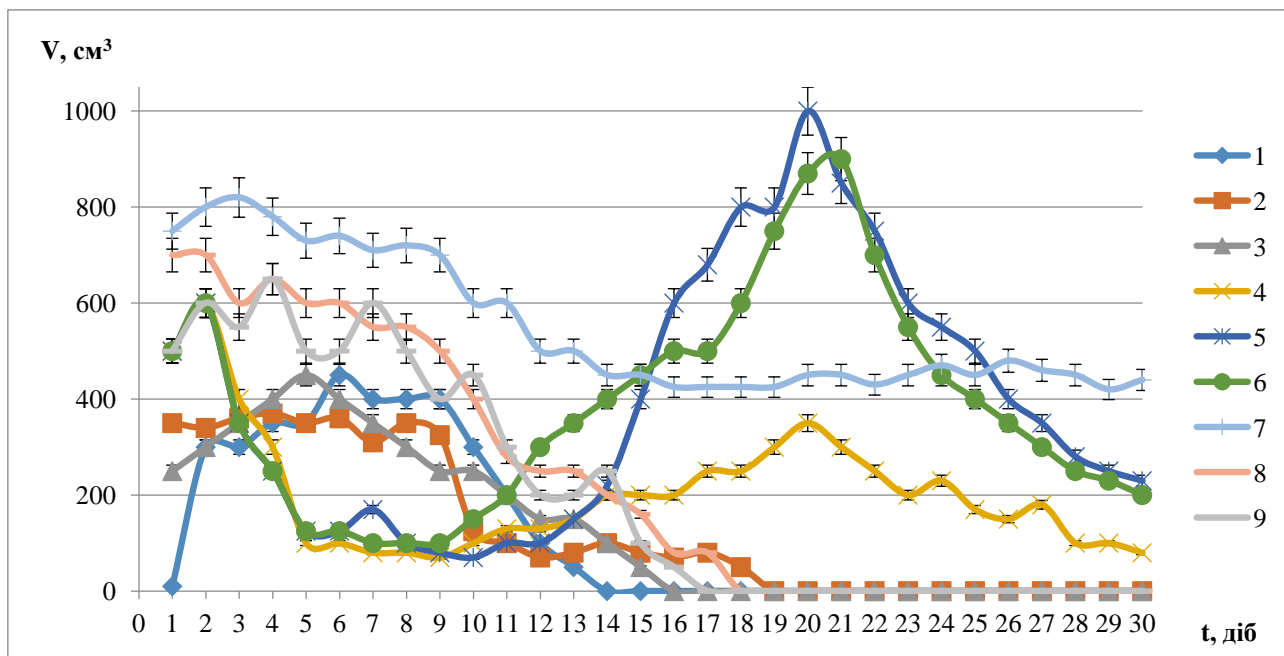


Рис.3.1. Динаміка виходу біогазу (V) в процесі ферментації (t) за різного співвідношення компонентів субстрату за СОР ПСБ : послід: **1** – 1 : 0,6; **2** – 1 : 0,7; **3** – 1 : 1,0; **4** – 1 : 1,1; **5** – 1 : 1,2; **6** – 1 : 1,3; **7** – 1 : 1,7; **8** – 1 : 2,3; **9** – 1 : 3,3

Як видно з рис.3.1 та 3.2, раціональним для максимального утворення біогазу є співвідношення компонентів субстрату 1 : 1,7 (проба № 7), що характеризується максимальним виходом біогазу та стабільністю процесу. Зниження виходу біогазу після 9 доби ферментації можна пояснити поступовим зниженням вмісту поживних речовин. Підвищення вмісту посліду по відношенню до післяспиртової барди 1 : 2,3 і вище (проби № 8, 9) призводить до зниження виходу біогазу. Така залежність пов'язана з підвищенням вмісту іонів амонію, що містяться у посліді та утворюються в процесі утилізації сечовини та білків. Висока концентрація NH_4^+ призводить до інгібування метаногенезу та призупинення діяльності мікроорганізмів як деструкторів, так і метаногенів [103].

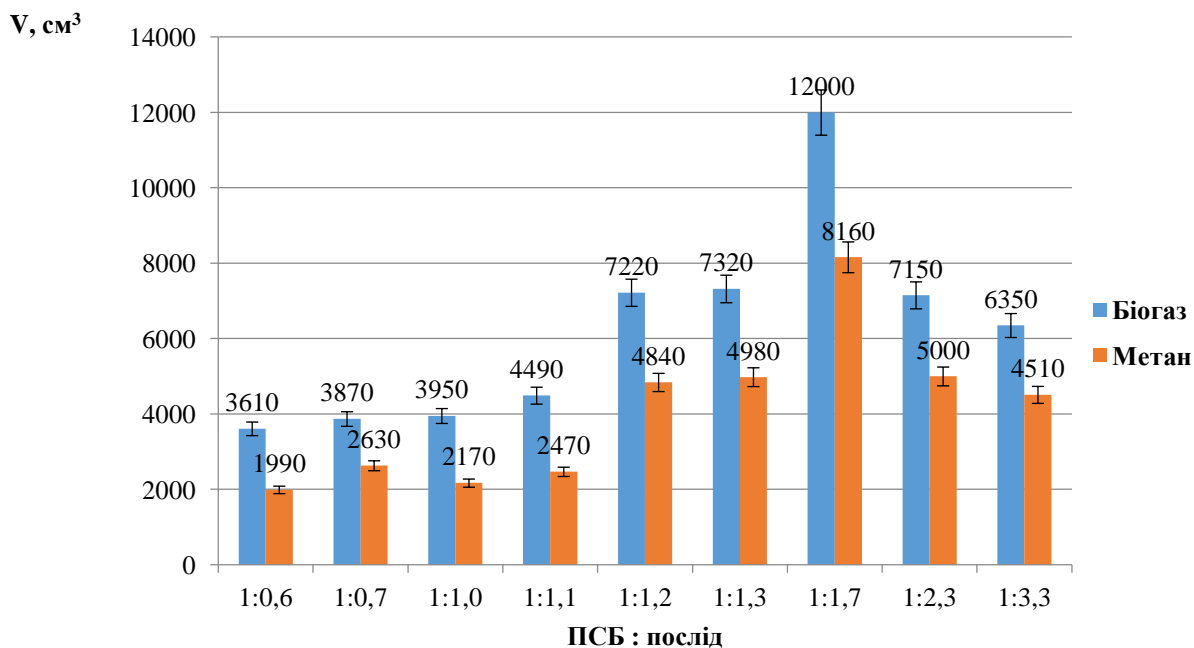


Рис.3.2. Загальний вихід біогазу та метану (V) за 20 діб ферментації за різного співвідношення компонентів субстрату

Також дані рис. 3.2 підтверджують висновок щодо зміни метаболізму мікроорганізмів при зниженні значення рН нижче раціональних для метаногенезу. За таких умов знижується вихід біогазу та концентрація метану в ньому.

Як видно з табл. 3.4 проби № 1, 2, 3 характеризуються закисанням середовища (значення рН нижче 6) та припиненням процесу метаногенезу (рис.3.1). Для них характерне співвідношення ПСБ : послід менше 1 : 1. Це можна пояснити збільшенням концентрації органічних кислот при деструкції вуглеводів та жирів, вміст яких вищий у барді, і, відповідно, підвищується при збільшенні її вмісту в середовищі. Це підтверджується значенням рН після ферментації (табл.3.4) та повним призупиненням процесу метаногенезу після 14, 16 та 19 діб для проб № 1, 2, 3, відповідно. Також такий висновок підтверджують дані, що наведено в табл. 3.5, – вміст летких жирних кислот для раціонального співвідношення компонентів субстрату та при зниженому вмісті посліду. Відомо, що при вмісті ЛЖК більше, ніж 3000 мг/дм³ процес метаногенезу припиняється [125].

Також барда, як і послід, у сухій речовині містить в основному клітковину та білки, які потребують більш тривалого часу деструкції, що також впливає на процес утворення біогазу і призводить до зниження його виходу на третю добу. За умов проб № 1, 2, 3 система не виходить на рівень саморегуляції.

Таблиця 3.5

**Зміна вмісту летких жирних кислот при різному співвідношенні
косубстратів**

Співвідношення ПСБ : послід	С (ЛЖК), мг/дм ³ (1 доба)	С (ЛЖК), мг/дм ³ (20 доба)
1 : 0,6	850±20,6	2460±41,2
1 : 1,7	520±18,1	1230±34,1

При співвідношенні ПСБ : послід за СОР у межах 1 : 1,1 до 1 : 1,5 (проби № 4, 5, 6) на третю добу ферментації спостерігається різке зниження виходу біогазу за рахунок накопичення органічних кислот, як і у випадку зі співвідношення ПСБ : послід $\leq 1 : 1$. Але за рахунок меншого вмісту компонентів ПСБ та більшого вмісту посліду, порівняно з пробами № 1, 2, 3, з 9-ї доби ферментації спостерігається зростання виходу біогазу, за рахунок розкладання клітковини та білків. За таких співвідношень компоненти посліду проявляють буферні властивості і підтримують значення рН в діапазоні, раціональному для метаногенезу.

Вміст метану у біогазі залежить від вмісту посліду в суміші – чим більше посліду, тим більша концентрація метану. Так, для співвідношення ПСБ : послід 1 : 3,3 концентрація метану становить 71 ± 2 %, для співвідношення ПСБ : послід 1 : 1,7 та 1 : 1,3 вміст метану коливається в межах $(66-70) \pm 2$ %. У випадку співвідношення компонентів ПСБ : послід $\leq 1 : 1,2$ – $(50-55) \pm 1,5$ %. За таких умов відбувається закисання середовища і уповільнення продукування метану, що пов'язано з підвищенням швидкості гідролізу і утворенням CO₂.

Для встановленого раціонального співвідношення ПСБ : послід = 1 : 1,7 спостерігається зниження виходу біогазу після третьої доби ферментації. Оскільки процес проводили в періодичному режимі, то таке поступове зниження виходу біогазу може бути пов'язано з поступовим зменшенням кількості доступного для перетворення субстрату.

В табл.3.6 наведено вихід біогазу з 1 г сухої органічної речовини.

Таблиця 3.6

Вихід біогазу на г СОР

	Проба №1	Проба №2	Проба №3	Проба №4	Проба №5	Проба №6	Проба №7	Проба №8	Проба №9
Вихід біогазу, см ³ /г СОР	96± 3,4	84± 4,1	56± 1,9	99± 3,4	165± 5,8	166± 8,1	265± 13,1	94± 2,5	184± 6,7

Як загальний вихід біогазу, так і його питомий вихід з 1 г СОР має максимальне значення при співвідношенні ПСБ : послід 1 : 1,7. Вихід біогазу корелює з даними існуючих промислових технологій метанового зброджування.

Таким чином, заміну хімічних речовин, що застосовуються для підвищення значення рН для ферментації післяспиртової барди з одержанням біогазу, можна здійснити шляхом використання посліду птахів. Послід, на відміну від хімічних реагентів, сам виступає субстратом для мікроорганізмів, що призводить до збільшення виходу біогазу та вмісту метану в ньому.

3.2 Вплив температури на вихід біогазу

З аналізу літературних джерел було обрано мезофільний режим зброджування. Для визначення оптимальної температури процесу одержання біогазу під час коферментації ПСБ та посліду використовували суміш з визначеним раніше раціональним співвідношенням ко-субстратів ПСБ : послід = 1 : 1,7. Дослідження проводили в діапазоні температур 36-42⁰С.

Відомо, що з ростом температури вміст метану в біогазі зменшується. Але за використання такого вузького діапазону температур зміни складають $1,5 \pm 0,5\%$, тому висновки щодо раціонального значення температури для процесу базувались на кількісному виході біогазу.

На рис.3.3. та 3.4 наведено залежність виходу біогазу в процесі ферментації та загальний вихід біогазу та метану за 20 діб проведення процесу за різних температура. За 36°C швидкість процесу уповільнюється, що є нерентабельним для промислового використання.

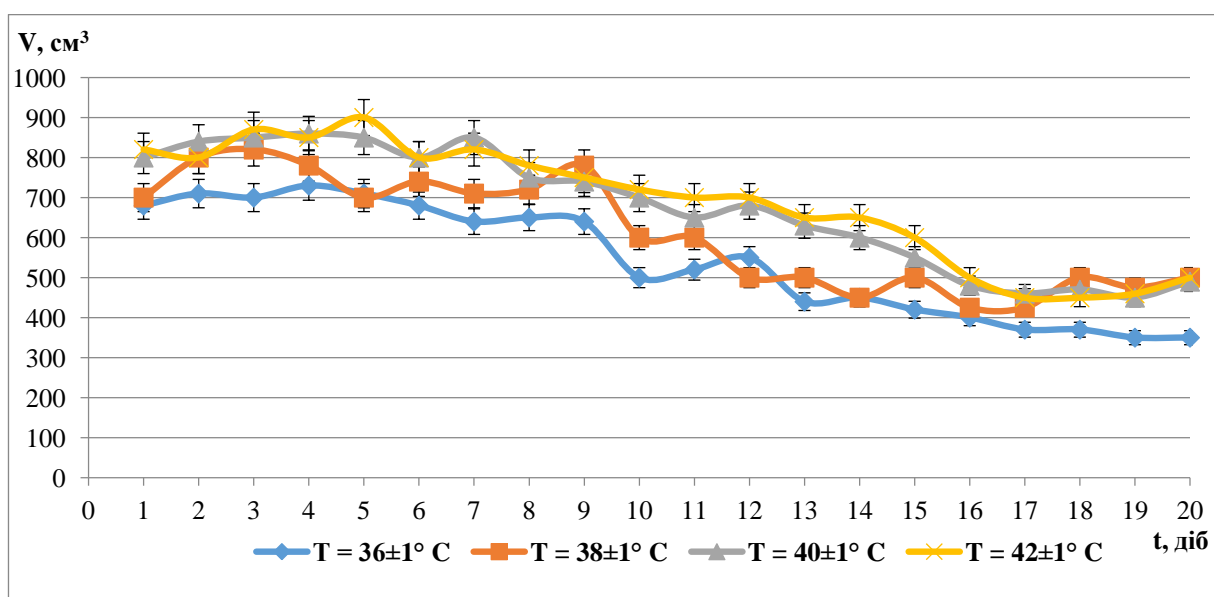


Рис.3.3. Вихід біогазу (V) в процесі ферментації (t) за різної температури для співвідношення ПСБ : послід 1 : 1,7

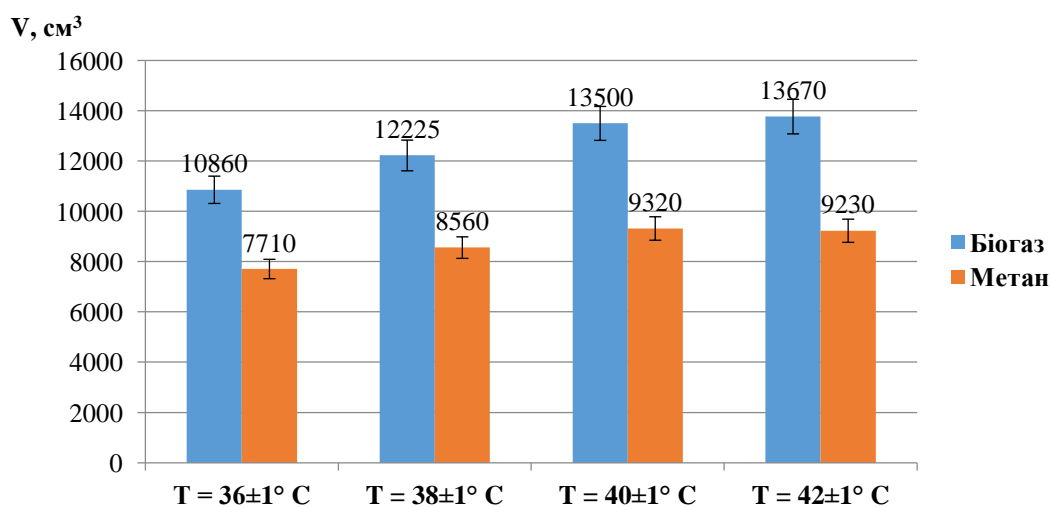


Рис.3.4. Загальний вихід біогазу та метану (V) за 20 діб ферментації за різної температури процесу при співвідношенні ПСБ : послід 1 : 1,7

З наведених даних видно, що найвищий об'єм біогазу за 20 діб ферментації під час коферментації ПСБ з послідом отримано за температур $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ та $42\pm 1^{\circ}\text{C}$. Але, як видно з рис.3.4, вміст метану у біогазі, що одержано за $42\pm 1^{\circ}\text{C}$ на 2% нижчий за показник, що отримали за $40\pm 1^{\circ}\text{C}$. Таким чином, для співвідношення компонентів субстрату ПСБ : послід 1 : 1,7 раціональною температурою проведення процесу утилізації ПСБ з одержанням біогазу є $40\pm 1^{\circ}\text{C}$.

3.3 Вплив на процес метаногенезу співвідношення інокуляту до субстрату

Раціональну концентрацію інокуляту для стабільного перебігу процесу утилізації ПСБ в анаеробних умовах в мезофільному режимі визначали порівнюючи вихід біогазу залежно від співвідношення інокуляту до субстрату за СОР, де вміст інокуляту складав 22%, 30%, 40%, 50% та 60%.

Як видно з одержаної залежності виходу біогазу за різних концентрацій інокуляту (рис.3.5), найвищий вихід спостерігається за концентрації інокуляту в суміші 50% за СОР. Отримані дані корелюють з даними, отриманими в дослідженнях впливу співвідношення інокулят : субстрат на процес продукування біогазу з сировини рослинного походження [98].

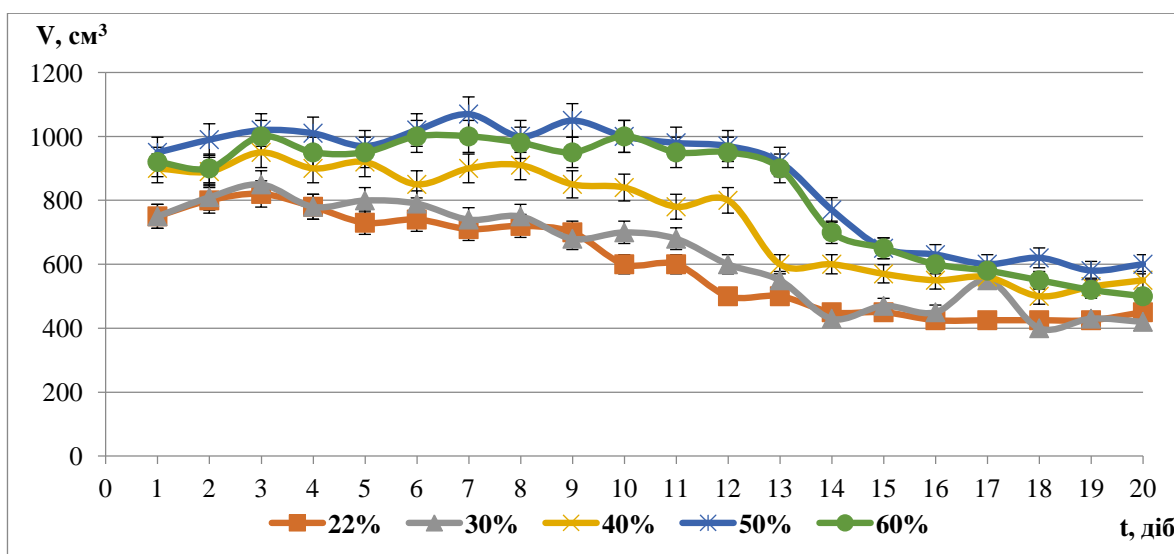


Рис.3.5. Динаміка виходу біогазу (V) в процесі ферментації (t) за різної концентрації інокуляту в суміші при співвідношенні ПСБ : послід 1 : 1,7.

Таким чином, для проведення технологічного процесу утилізації ПСБ раціональним вмістом інокуляту є 50% за СОР від сухої органічної речовини субстрату.

3.4 Визначення оптимального об'єму періодичного заміщення зброженого розчину на сиру барду в процесі продукування біогазу

На рис.3.6 наведено загальний вихід біогазу за 30 діб ферментації при щодобовому заміщенні різних об'ємів зброженого субстрату на свіжу ПСБ

Як видно з рис.3.6 оптимальним об'ємом заміщення для одержання максимального виходу біогазу є 1/6 частина заповненого об'єма ферментера. За таких умов вихід біогазу та метану збільшується на 23% по відношенню до заміни 1/8 частини об'єму. При збільшенні замінюваної частини відбувається поступове закисання середовища в процесі ферментації, про що свідчить зниження виходу біогазу.

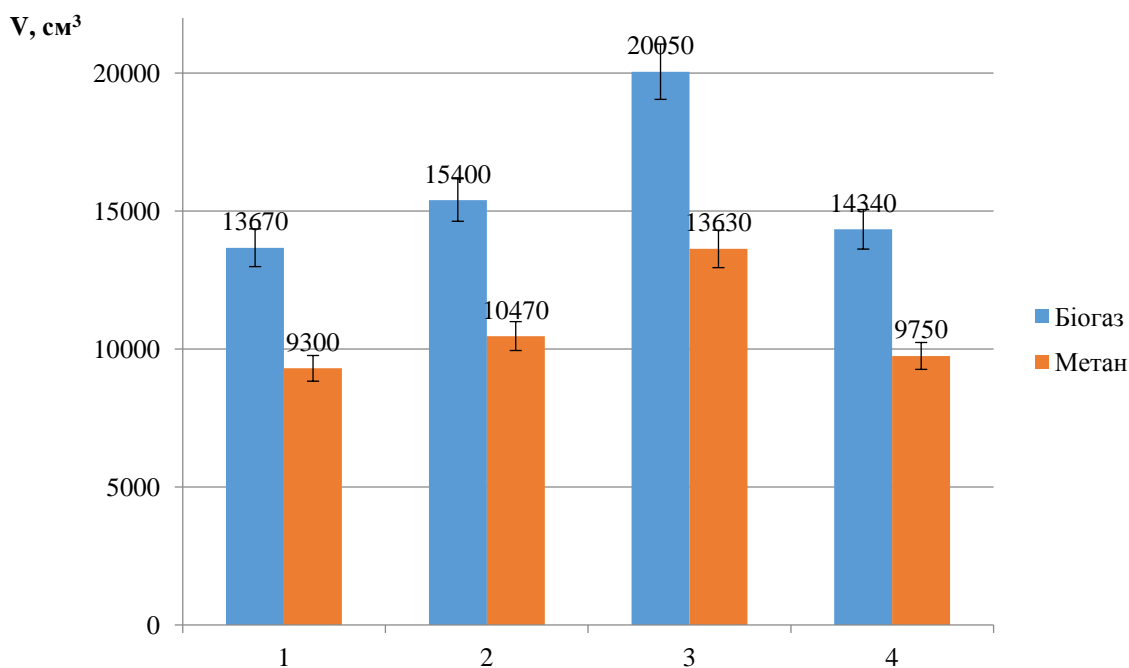


Рис.3.6. Загальний вихід біогазу та метану (V) за 30 діб ферментації за різних об'ємів заміщення при співвідношенні ПСБ : послід 1 : 1,7. 1 – 1/10 частина робочого об'єму заміщено на свіжу ПСБ; 2 – 1/8; 3 – 1/6; 4 – 1/5.

Висновки до розділу 3

1. Показано, що для утилізації ПСБ, одержаної під час виробництва спирту з пшениці та кукурудзи, в анаеробному мезофільному процесі з продукуванням біогазу, можливо використовувати послід птахів як косубстрат. Визначено, що використання посліду дає змогу забезпечити необхідне для перебігу процесу метаногенезу значення рН та співвідношення основних елементів живлення.

2. Встановлено раціональне співвідношення ПСБ : послід за сухою органічною речовиною – 1 : 1,7, за якого відбувається максимальний вихід біогазу та вміст метану в ньому

3. Встановлено, що раціональна температура зброджування ПСБ з послідом, за якої спостерігається максимальна швидкість процесу конверсії органічних забруднень в біогаз та максимальний вихід метану – $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$. За таких умов вихід біогазу складає $265 \text{ см}^3/\text{г СОР}$ з вмістом метану $70 \pm 2\%$.

4. Визначено раціональну концентрацію анаеробної асоціації мікроорганізмів (50% за СОР по відношенню до сухої органічної речовини субстрату) для запуску процесу утилізації ПСБ.

5. Встановлено, що для створення неперервної технології утилізації ПСБ в анаеробному процесі можливо проводити заміщення 1/6 частини робочого об'єму реактора на свіжу барду без зміни технологічних параметрів процесу та виходу біогазу. Це дає змогу підтримувати температурний режим у реакторі.

Публікації за результатами роботи розділу:

1. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2017**, 49 (2), с 90–97.

2. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В.; Шинкарчук, М. В.; Козловец, О. А. Получение биогаза при очистке концентрированных сточных вод спиртзавода. *Альтернативная энергетика и экология* **2018**, 25-30, с 51–59.
3. Голуб, Н. Б.; Козловець, О. А.; Шинкарчук, М. В.; Потапова, М. В. Комплексна технологія очищення стічних вод птахофабрик та фільтрату після їх анаеробного зброджування. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки* **2016**, 27, с 70–77.
4. Потапова, М. В.; Козловець, О. А. Одержання біогазу з пташиного посліду та відходів спиртового виробництва. *Біотехнологія XXI століття*, Тези Доповідей IX Всеукраїнської Науково-практичної Конференції, Квітень 24, 2015; НТУУ «КПІ» : Київ, 2012; с 160–161
5. Потапова, М. В.; Голуб Н. Б. Анаеробне зброджування пташиного посліду та барди з одержанням енергоносія – біогазу. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVI Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 28-29, 2015, Київ, Україна; Едельвейс : Київ, 2015; с 364.
6. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробна коферментація післяспиртової барди та пташиного посліду. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVIII Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 27-29, 2017, Київ, Україна; Календар : Київ, 2017; с 726–729.
7. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Одержання біогазу з відходів спиртового виробництва. *Проблеми сучасної енергетики і автоматики в системі природокористування (теорія, практика, історія, освіта)*, Тези Доповідей VII Міжнародної Науково-технічної Конференції, Травень 23-27, 2018, Київ, Україна; НУБіП : Київ, 2018; с 32–33.

РОЗДІЛ 4

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ВИХОДУ БІОГАЗУ ПРИ ЗАМІЩЕННІ ЧАСТИНИ ЗБРОДЖЕНОГО СУБСТРАТУ

Анаеробне зброджування – це ефективна технологія конверсії різних видів біомаси (включаючи органічні відходи), і передбачається, що в майбутньому вона відіграватиме вирішальну роль у виробництві відновлюваної енергії [126].

Хоча цей процес був відомий та впроваджений протягом багатьох десятиліть, він ще не повністю вивчений. Це пов'язано, головним чином, із складністю різних (біохімічних та фізико-хімічних) реакцій [127].

Нестабільність анаеробних систем зброджування, як правило, виражається в падінні швидкості одержання метану, падінні значення рН, підвищенні концентрації летких жирних кислот, що порушує перебіг всього процесу метаногенезу [128].

Оскільки дані процеси обумовлюються багатьма факторами: надмірне чи недостатнє завантаження реактора, наявність інгібіторів, температурний режим та ін., то оптимізація процесу, що включає більш глибоке розуміння основних механізмів, а також розробка математичних моделей як для моделювання, так і для контролю є актуальним завданням [127, 128].

Пропонована технологія переробки ПСБ включає в себе 2 стадії, що дає можливість здійснювати утилізацію, утвореної заводом ПСБ, в повному обсязі з одночасним одержанням біогазу та очищенням стоку до показників, що дозволяють проводити подальше аеробне очищення.

Постійне заміщення 1/6 частини субстрату на свіжу ПСБ зумовлює різке зниження значення рН.

Розробка математичної моделі одержання метану методом анаеробного зброджування післяспиртової барди за її коферментації в умовах змінного значення показника рН є актуальним завданням. Оскільки існуючі моделі в основному не розглядають вплив на вихід метану заміщення частини

збродженого субстрату на свіжий з низьким значенням рН; не розглядають механізм продукування метану в змінних умовах середовища, що є результатом не постійного співвідношення косубстратів. Основними критеріями математичного моделювання є залежність виходу біогазу від факторів середовища та гідродинамічних умов.

4.1 Існуючі моделі анаеробного зброджування

Перші моделі анаеробного зброджування з'явилися в 50-60-х роках минулого століття. Але вони описували лише одну лімітуючу стадію [129-132].

Однак, в широкому діапазоні робочих умов лімітуюча стадія не завжди однакова. Це залежить від характеристик стічних вод, гідравлічного навантаження, температури тощо [128].

Еволюцію математичних моделей можна прослідкувати в дослідженнях [133-137]. Існуючі моделі розрізняються залежно від їх цілей і складності:

1. Прості моделі:
 - розрахунок максимальної швидкості утворення біогазу з органічних речовин;
 - розрахунок швидкості утворення біогазу, що включає в себе деградацію органічних речовин або швидкість зброджування.
2. Складні моделі (кінетика анаеробного зброджування описується трьома процесами):
 - ріст та розвиток мікробної популяції;
 - деградація субстрату (забруднень, які містяться в стічній воді);
 - утворення продуктів мікробіологічної реакції (зокрема, біогазу) [138, 139].

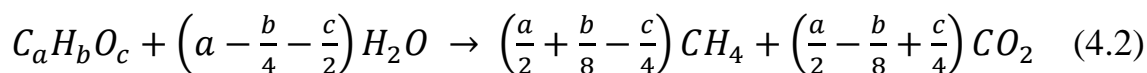
Масовий баланс системи в процесі мікробіологічного росту та розкладу субстрату описують так:

$$\frac{dS}{dt} = DS_0 - DS + \left(\frac{dS}{dt}\right)_r \quad (4.1)$$

де dS/dt – швидкість накопичення; D – швидкість потоку через ферментер, год^{-1} ; S_0 – концентрація субстрату на вході в реактор; S – концентрація субстрату на виході з реактора; $(dS/dt)_r$ – реакція [138].

Простими моделями, які описують продукування біогазу в процесі зброджування органічної речовини, є моделі Бусвелла та Мюллера, Бойля, Басерги, Кеймера та Шілчера, Амона та ін. [138].

Базовим рівнянням, що дозволяє обчислити вихід метану та вуглекислого газу в цих моделях, є:



Базовим рівнянням для складних моделей кінетики бактеріального росту є рівняння Моно:

$$\mu = \mu_{max} \frac{S}{K_S + S} \quad (4.3)$$

В подальших дослідженнях залежно від параметрів системи та умов перебігу процесу, які враховуються під час моделювання, дане рівняння зазнало певного числа модифікацій: моделі Мозера, Конто, Чена та Хашимото та ін.

Не зважаючи на велику кількість та різноманітність математичних моделей для анаеробного зброджування, дослідження даного процесу та його моделювання залишається актуальною задачею. За рахунок складності процесу анаеробного розкладу, широкого спектру субстратів та конструкції реакторів завжди можна знайти новий підхід для моделювання.

4.2 Анаеробна ферментація ПСБ за постійного заміщення частини зброженої суміші на свіжу барду

4.2.1 Вплив рН на вихід біогазу

Продуктування асоціацією мікроорганізмів біогазу (метану) за періодичного ферментативного процесу має максимум в межах значень рН = 6,8-7,6 (рис.4.1).

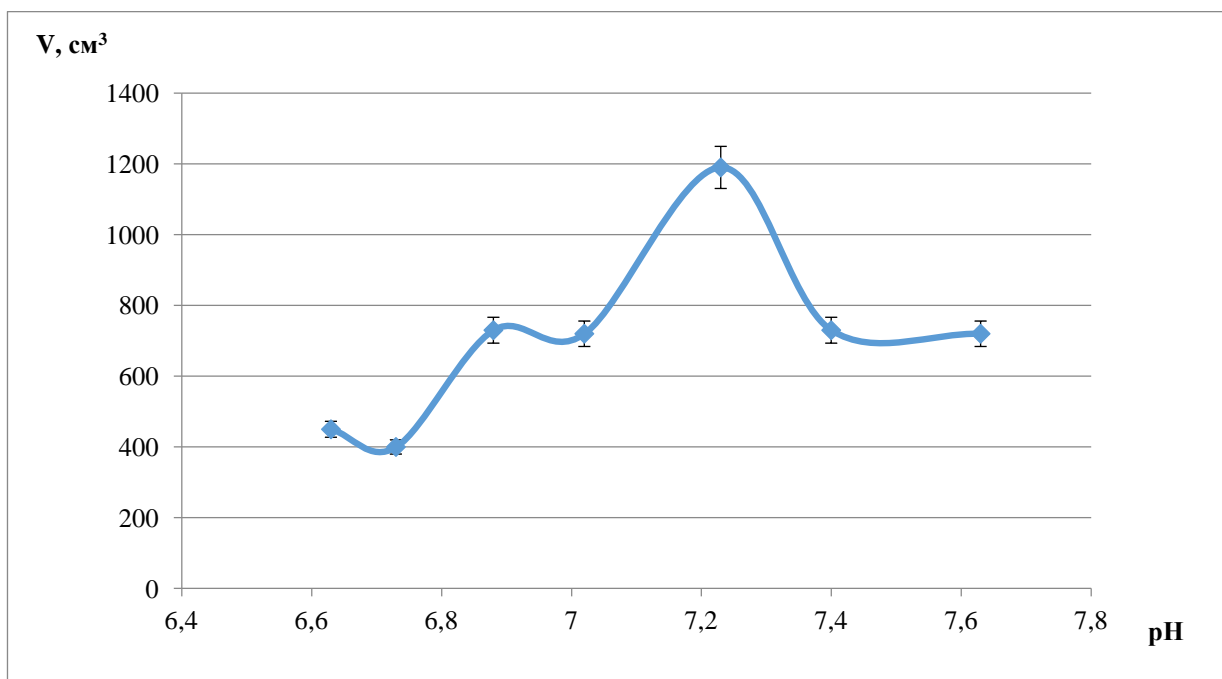
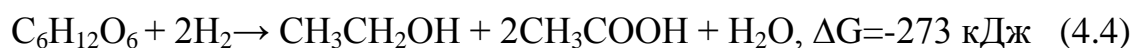


Рис.4.1. Вихід біогазу (V) в процесі зброжування ПСБ залежно від рН середовища

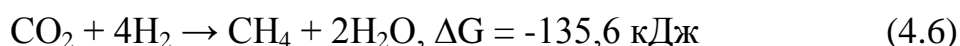
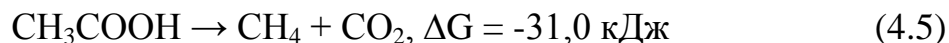
При розкладі глюкози утворюються сполуки, які використовуються для продуктування метану:



На вихід метану при анаеробній утилізації ПСБ, впливають такі фактори:

- співвідношення косубстратів послід : ПСБ;

- швидкість розкладу органічної речовини на органічні кислоти та CO₂;
- швидкість утворення метану:



Процес призупинення метаногенезу спостерігається в умовах накопичення органічних кислот наслідком чого є зниження значення рН, що спричиняє перехід метаболічних шляхів мікроорганізмів в бік утворення нейтральних сполук. Основними вихідними речовинами для утворення метану є оцтова кислота та CO₂. Внаслідок перетворення даних речовин мікроорганізмами на метан відбувається підвищення значення рН середовища та стабілізація процесу.

В процесі переробки органічної сировини в середовищі реактора утворюється CO₂, який у водному розчині в залежності від рН утворює сполуки за реакцією:



Дана реакція є одним з механізмів саморегуляції рівня рН в системі, оскільки з одного боку призводить до підвищення вмісту іонів водню і, як наслідок, уповільнює процес метаногенезу, а з другого – утворюється гідрокарбонатна буферна система, яка стабілізує умови перебігу метаногенезу за рахунок перешкоджання зниження значення рН.

Отже, швидкість утворення метану обмежується періодом розкладу високомолекулярних сполук на низькомолекулярні та перетворенням останніх

у оцтову кислоту, водень та CO_2 . Також на процес метаногенезу впливає швидкість споживання оцтової кислоти, водню та CO_2 яка залежить від рН середовища.

На вихід метану має вплив не лише закиснення середовища. На рис.4.1 видно, що за підвищення значення рН вихід метану уповільнюється. Дане підвищення рН зумовлено накопиченням в середовищі амінів та інших основних метаболітів, утворених в процесі деструкції високомолекулярних речовин посліду.

4.2.2. Дослідження впливу періодичного заміщення частини зброженого розчину на сиру барду на процес продукування біогазу

На рис.4.2 показано динаміку виходу біогазу у разі заміщення шостої частини об'єму середовища на свіжу ПСБ.

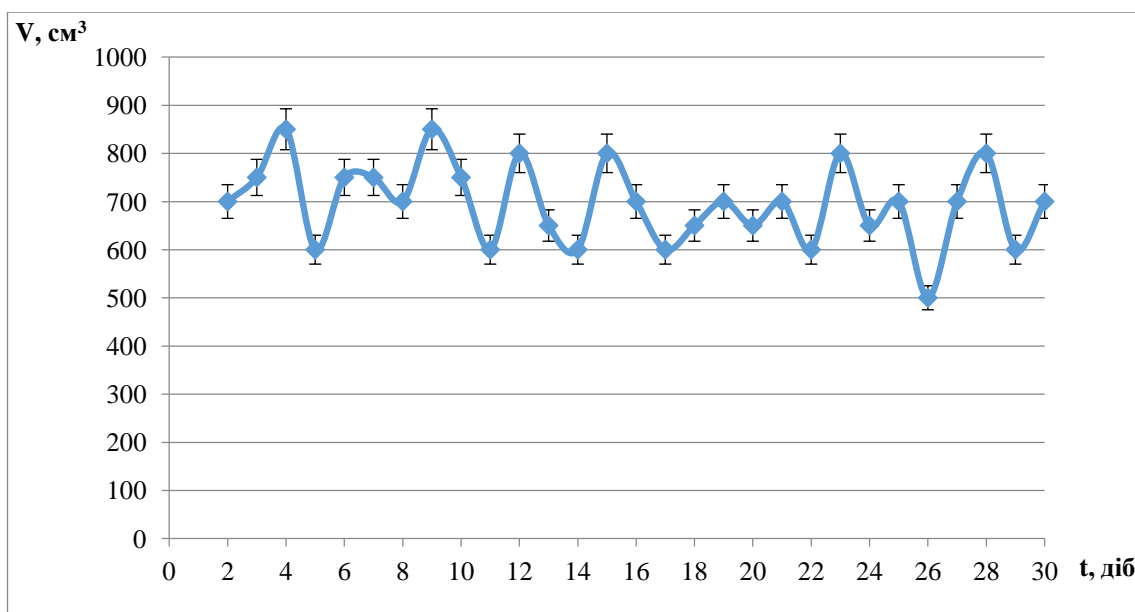


Рис.4.2. Динаміка виходу біогазу (V) при заміщенні 1/6 частини субстрату на сиру ПСБ

При кожному заміщенні на визначений об'єм ПСБ значення рН знижувалось на $0,3 \pm 0,1$. Було встановлено, що за таких умов система залишається стійкою до зміни рН, рис.4.3.

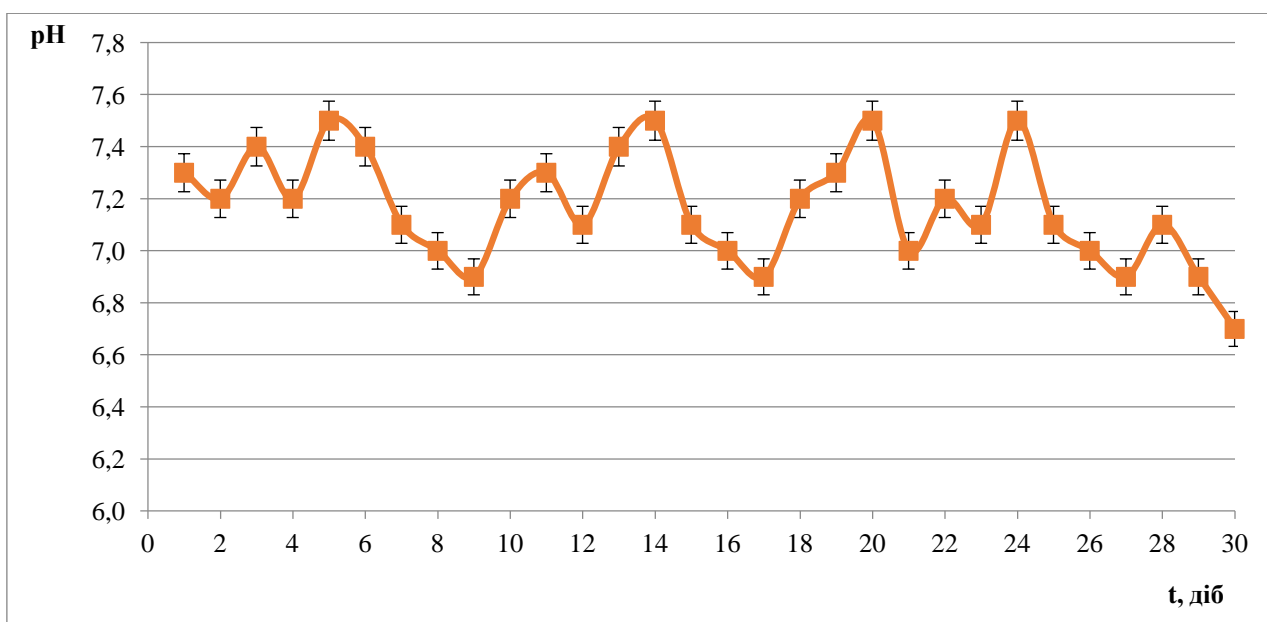


Рис.4.3. Зміна рН з часом при заміщенні 1/6 об'єму середовища

За таких умов відбувається стабілізація значення рН за рахунок власних буферних систем та зміни метаболізму мікроорганізмів на продукування нейтральних речовин замість кислот. Таким чином система залишається в межах значень рН, що є оптимальними для метаногенезу. Вихід біогазу залишався на постійному рівні, тобто не відбувалось процесу виснаження субстрату. При цьому під час створення неперервної технології утилізації ПСБ з її періодичним внесенням за рахунок її підвищеної температури відбувається підтримання температурних умов процесу, що позитивно впливає на вихід метану.

Як було визначено в розділі 3, за використання початкового співвідношення косубстратів за сухою органічною речовиною послід : барда менше 1 : 1 одержують низький вихід біогазу з низьким вмістом метану в ньому. Експериментально було встановлено найбільш продуктивне співвідношення послід : барда за сухою органічною речовиною – 1,7 : 1, яке й використовувалось для з'ясування раціонального об'єму зброженого субстрату, що може бути замінений на сиру барду (рН=3,7).

Раціональний об'єм заміщення зброженого субстрату на сиру барду, що дає максимальний вихід біогазу та не спричиняє суттєвих змін умов ферментації є шоста частина об'єму реактора.

Для дослідження зміни концентрації йонів водню в середовищі та виходу біогазу було проведено зброжування суміші субстратів послід : барда = 1,7 : 1 за СОР протягом 30 діб. Продовж цього періоду не відбувалось додавання нових порцій посліду але проводилась щодобова заміна 1/6 та 1/8 об'єму сировини на сиру барду. На рис.4.4 наведено вихід біогазу за таких умов. В даному процесі відбувається конверсія органічних речовин, як посліду, так і барди в біогаз. Стабілізація та регуляція рН відбувається за рахунок наявності компонентів посліду та продуктів метаболічних шляхів асоціації мікроорганізмів в процесі зброжування.

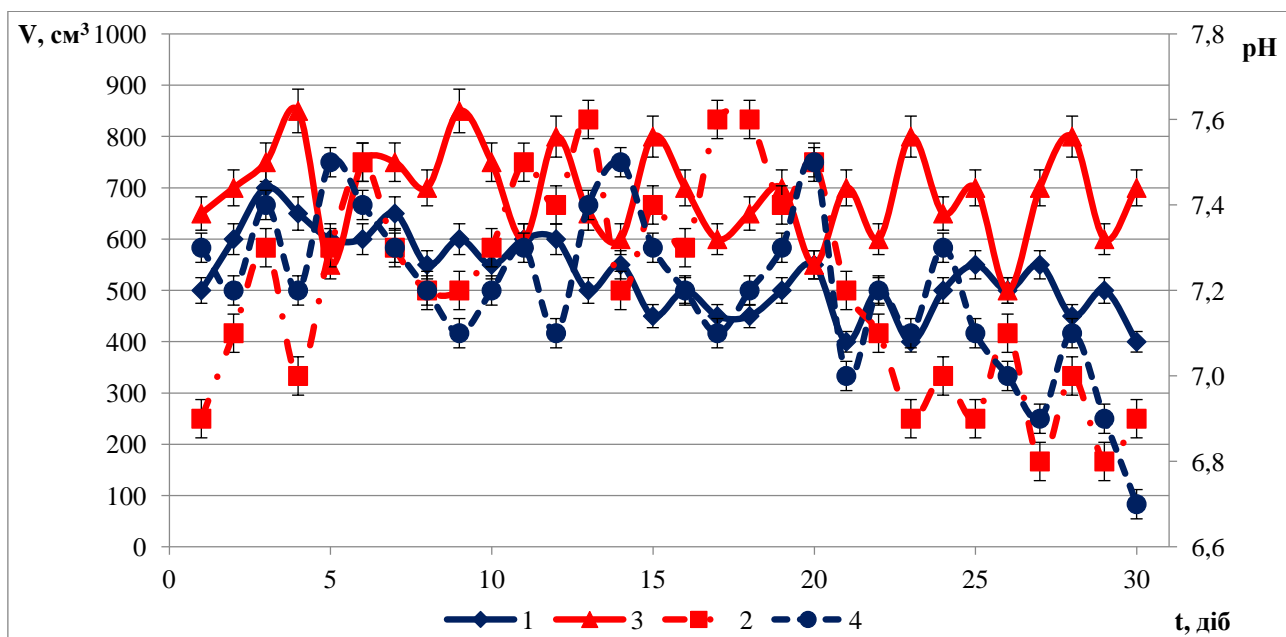


Рис.4.4. Вихід біогазу (V) (1,3) та зміна значення рН (2,4) за утилізації ПСБ (t) за умови щодобової заміни одної восьмої (1,4) та одної шостої (2,3) частини об'єму зброженого розчину на сиру барду

У разі заміни меншого об'єму сировини (1/8), за рахунок менших коливань значення рН в межах, раціональних для метаногенезу, процес характеризується більш тривалим постійним виходом біогазу. Але в разі заміни одної шостої робочого об'єму реактора на сиру барду одержано на 23% вищий

вихід цільового продукту – біогазу за той же період, порівняно з виходом у випадку заміщення 1/8 частини зароджуваної сировини (рис.4.4).

Для визначення оптимальної періодичності заміщення 1/6 частини зброженого субстрату на сиру барду досліджували вихід біогазу при заміщенні даного об'єму кожні півдобу, раз на добу, раз на дві та три доби протягом 30 діб. Одержаний вихід біогазу наведено на рис.4.5.

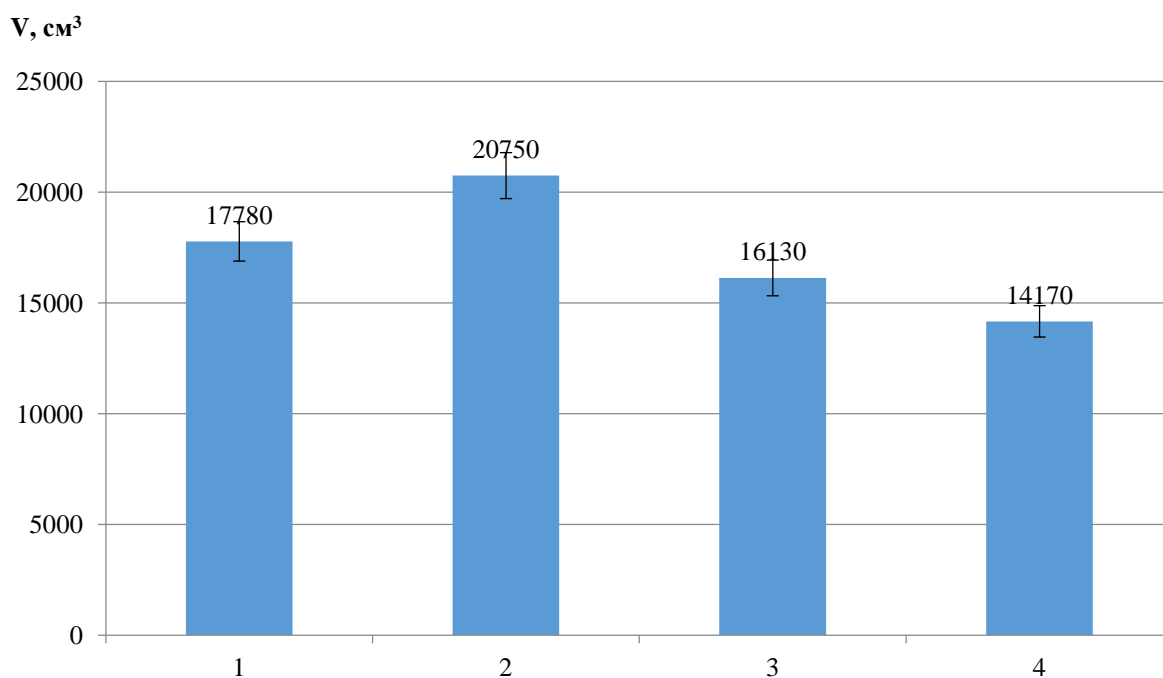


Рис.4.5. Вихід біогазу (V) за 30 діб зброжування залежно від періодичності заміщення 1/6 субстрату на свіжу ПСБ протягом 30 діб: 1 – 0,5 доби, 2 – 1 доба, 3 – 2 доби, 4 – 3 доби.

Гідравлічний час утримування субстрату в умовах періодичності заміщення 0,5 доби, 1 доба, 2 доби, 3 доби становив 3, 6, 12, 18 діб, відповідно. Для такого субстрату як ПСБ ГЧУ = 6 діб є раціональним [98]. Для ГЧУ = 3 характерне закислення середовища за рахунок накопичення органічних кислот. Вміст ЛЖК – $2280 \pm 85,7$ при періодичності заміщення 1/6 об'єму 0,5 доби, та $1230 \pm 34,1$ при щодобовому заміщенні. У випадку ГЧУ = 12 та 18 спостерігається зниження виходу біогазу, що пояснюється швидшим виснаженням субстрату.

Оскільки, нові порції посліду не додавали в середовище реактора, то він майже повністю утилізується та використовується для стабілізації рН. Про це свідчить поступове зниження показника рН після кожного додавання свіжої порції барди. Після досягнення значення $\text{pH} \leq 6,5$ спостерігалось зниження виходу біогазу на 20%, що вказує на зміну метаболізму мікроорганізмів та уповільнення процесу метаногенезу. Тому, за таких умов, для підтримання високої продуктивності процесу потрібно проводити перезапуск реактора, тобто додавати послід до досягнення у метантенку співвідношення за сухою органічною речовиною послід : барда 1,7 : 1.

Як видно з рис.4.5 вихід біогазу знижується при частоті заміщення частини субстрату в реакторі менше та більше доби при 30 добовому терміні проведення процесу. Зниження виходу біогазу при частішому заміщенні пояснюється більш швидким часом початку закисання середовища, оскільки початкові значення рН барди нижче 4,5. Також за таких умов вихідний розчин, що вилучається, має більше значення ХСК – 3100 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$, по відношенню до значень, що отримуємо при щодобовому заміщенні частини збродженого розчину (2800 мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$). При підвищенні гідравлічного часу утримання зменшується кількість переробленої барди і також зниження значення рН настає раніше за рахунок більшої кількості переробки посліду за зниження надходження ПСБ.

рН середовища має прямолінійну залежність (рис.4.6) та визначається співвідношенням косубстратів та їхніми вихідними значеннями рН. За рахунок високого вмісту білкових речовин, амінів та сечовини за збільшення кількості посліду знижується вихід метану за рахунок інгібування підвищеною концентрацією іонів амонію. Тому для забезпечення максимального виходу енергоносія необхідно зберігати співвідношення компонентів субстрату.

Отже, для створення математичної моделі утилізації ПСБ вважаємо, що концентрація посліду є такою, що не призводить до інгібування процесу метаногенезу. Стабілізація значення рН в межах необхідних для перебігу

процесу метаногенезу забезпечується як компонентами посліду, так і буферністю системи та біохімічними процесами, що перебігають у ферментері.

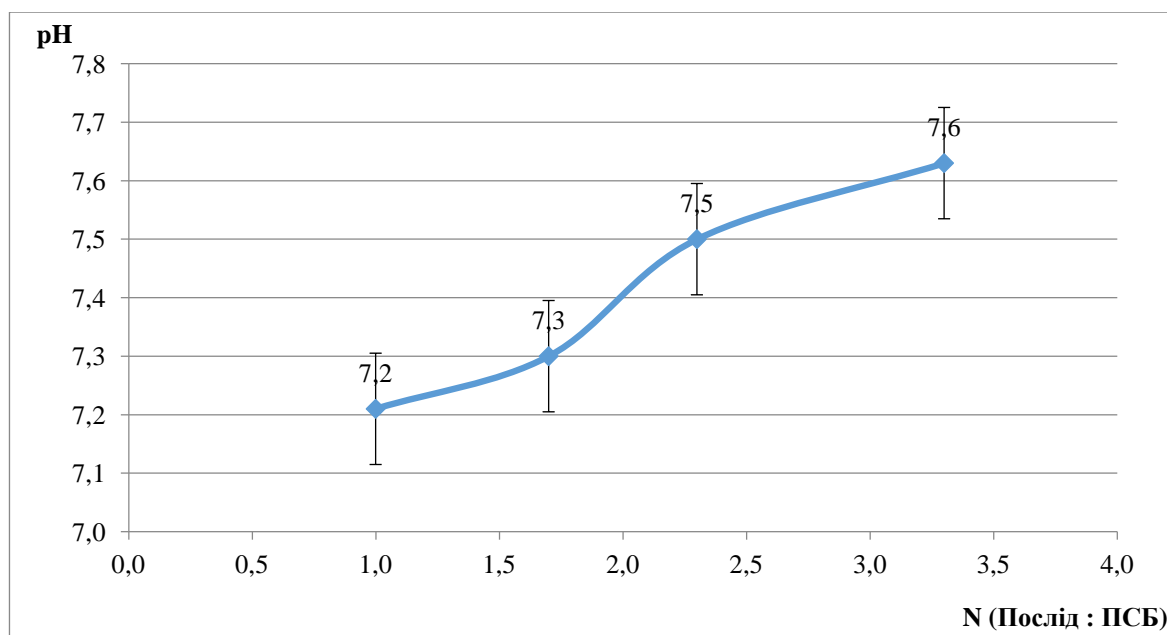


Рис.4.6. Зміна концентрації іонів водню (pH), залежно від співвідношення косубстратів (N)

Так як значення pH може впливати на приріст біомаси мікроорганізмів, що має місце в процесі ферментації, то при перезапуску метантенка проводився відбір надлишку нарощеної біомаси, що стабілізує даний фактор.

Таким чином для можливості управління процесом утилізації ПСБ при частковій заміні збродженого субстрату на сиру барду необхідно створити модель, яка дозволяє описати ферментативний процес на основі одержаних експериментальних даних.

4.3 Математична модель першої стадії одержання біогазу в процесі утилізації ПСБ

Для створення моделі утилізації ПСБ в анаеробному процесі при мезофільних умовах з урахуванням перебігу біохімічних процесів утворення метану та одержаних експериментальних залежностей приймаємо наступне:

- вихід метану залежить від значення рН і має куполоподібну залежність з максимумом в діапазоні рН 6,8 – 7,4;
- значення рН залежить від початкових значень рН косубстратів та має лінійну залежність від співвідношення косубстратів (послід : ПСБ), тому останнє вибирається таким, що забезпечує вихідне значення рН в оптимальному діапазоні для процесу метаногенезу;
- стабілізація та підтримка значення рН в раціональних межах метаногенезу відбувається за рахунок саморегуляції системи: гідрокарбонатна буферна система, сполуки з основними властивостями, що утворюються під час розкладу косубстратів, зміна метаболізму мікроорганізмів;
- у разі зброджування протягом визначеного часу різних співвідношень послід : барда без внесення додаткових порцій посліду максимальний об'єм заміщення збродженого субстрату на сиру барду не повинний перевищувати 1/6 частину робочого об'єму реактора;
- зміною кількості інокуляту в процесі ферментації протягом 30 діб можна знехтувати, оскільки приріст анаеробних мікроорганізмів відбувається повільно;
- режим перемішування близький або відповідає умовам реактора ідеального змішування;
- процес відбувається за сталої температури та атмосферного тиску.

Для створення математичного опису процесу одержання метану з ПСБ як базова була використана модель Бернарда [140].

Матриця моделі сформована на основі експериментальних даних за умови заміщення частини збродженого субстрату на сиру ПСБ:

$$\frac{d\xi}{dt} = K \cdot r - D \cdot \xi - F + Q, \quad (4.9)$$

де

$$\xi = \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ Z \\ S_1 \\ S_2 \\ C \end{bmatrix} \mathbf{r} = \begin{bmatrix} \mu_1 X_1 \\ \mu_2 X_2 \end{bmatrix} \mathbf{K} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 0 & 0 \\ -k_1 & 0 \\ k_2 & k_3 \\ k_4 & k_5 \end{bmatrix} \mathbf{F} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ DZ_{in} \\ DS_{1in} \\ DS_{2in} \\ DC_{in} \end{bmatrix} \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ q_c \end{bmatrix} \mathbf{D} = \begin{bmatrix} \alpha D & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha D & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Z – лужність, ммоль/дм³; X_1 і X_2 – концентрації асоціацій ацетогенних та метаногенних мікроорганізмів, г/дм³; S_1 – загальний вміст органічного субстрату, г/дм³; S_2 – концентрація легких жирних кислот, ммоль/дм³; $\mu_1(\xi)$ і $\mu_2(\xi)$ – швидкості росту X_1 і X_2 , відповідно, доба⁻¹. D – заміщення робочого об'єму реактора (швидкість розведення), доба⁻¹; C – загальна концентрація неорганічних сполук вуглецю в робочому об'ємі реактора (карбонати, CO₂ та CH₄), ммоль/дм³; α – частина мікроорганізмів, які перебувають у рідкій фазі (для реактора ідеального змішування $\alpha=1$, а для відстійника $\alpha=0$); Z_{in} , S_{1in} , S_{2in} , C_{in} – концентрації відповідних величин, які надходять в реактор при заміщенні; q_c – вихід сполук неорганічного вуглецю (CO₂ і CH₄), ммоль/дм³/добу.

Запишемо систему рівнянь та розглянемо її детально.

$$\frac{dX_1}{dt} = X_1 \cdot (\mu_1 - D), \quad (4.11)$$

$$\frac{dX_2}{dt} = X_2 \cdot (\mu_2 - D), \quad (4.12)$$

$$\frac{dZ}{dt} = D \cdot (Z_{in} - Z), \quad (4.13)$$

$$\frac{dS_1}{dt} = D \cdot (S_{in} - S_1) - k_1 \mu_1 X_1, \quad (4.14)$$

$$\frac{dS_2}{dt} = D \cdot (S_{2in} - S_2) + k_2 \mu_1 X_1 - k_3 \mu_2 X_2, \quad (4.15)$$

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot (C_{in} - C) - q_c + k_4 \mu_1 X_1 + k_5 \mu_2 X_2, \quad (4.16)$$

Оскільки в ході досліджень зміна концентрації біомаси експериментально не визначалась і припускається, що концентрація залишається сталою, то для загальної концентрації біомаси $X=X_1+X_2$ приріст можна записати як:

$$\Delta X = X(t+1) - X(t) = X(t) \cdot e^{(t+1-t) \cdot \mu} - X(t) = q \cdot X(t) \cdot e^{(t+1-t) \cdot \mu} \quad (4.17)$$

Тоді швидкість росту біомаси $\mu = -\ln(1-q)$.

З умови рівності концентрацій в кожний момент спостереження з інтервалом в 1 добу $X(0)=X(1)=\dots=X(N)$ можна сверджувати, що $\mu - D = 0$.

Звідки швидкість росту біомаси і швидкість обміну:

$$\mu = D = \ln \frac{1}{1-q} \quad (4.18)$$

Загальна концентрація органічного субстрату S_1 зменшується при його споживанні асоціацією X_1 (рівняння 4.14). До того ж швидкість споживання субстрату є величиною сталою, оскільки припускається стала концентрація біомаси, а також залежить від обміну субстрату, оскільки частина q субстрату і біомаси відбирається кожну добу, тобто:

$$\mu_1 X_1 = S_{1X1} \cdot D / q \quad (4.19)$$

Тоді рівняння 4.14 прийме вигляд:

$$\frac{dS_1}{dt} = (S_{in} - \frac{k_1 \cdot S_{1X1}}{q} - S_1) \cdot D \quad (4.20)$$

Органічний субстрат S_I складається з суми посліду POS і ПСБ PSB , тобто $S_I = POS + PSB$. Аналогічно до рівняння 4.20 можна записати рівняння для кожного компоненту окремо:

$$\frac{dPOS}{dt} = \left(POS_{in} - \frac{k_1 \cdot S_{IX1}}{q} \cdot \frac{POS}{S_1} - POS \right) \cdot D \quad (4.21)$$

$$\frac{dPSB}{dt} = \left(S_{1in} - \frac{k_1 \cdot S_{IX1}}{q} \cdot \frac{PSB}{S_1} - PSB \right) \cdot D \quad (4.22)$$

де POS/S_I і PSB/S_I – частки від споживання субстрату біомасою X_I .

Остаточно система рівнянь приймає вигляд ($X_I = \text{const}$, $X_2 = \text{const}$):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dS_1}{dt} = \left(S_{1in} - \frac{S_{IX1}}{q} - S_1 \right) \cdot D ; \\ \frac{dPOS}{dt} = \left(POS_{in} - \frac{S_{IX1}}{q} \cdot \frac{POS}{S_1} - POS \right) \cdot D ; \\ \frac{dPSB}{dt} = \left(S_{1in} - \frac{S_{IX1}}{q} \cdot \frac{PSB}{S_1} - PSB \right) \cdot D ; \\ \frac{dZ}{dt} = (Z_{in} - Z) \cdot D = \left(-\log_{10} \left(\frac{K_a}{K_a + K_b \cdot S_2(0)} \right) - Z \right) \cdot D ; \\ \frac{dS_2}{dt} = (S_{2in} - S_2 + k_2 \cdot S_{IX1} - k_3 S_{2X2}) \cdot D ; \\ \frac{dC}{dt} = (C_{in} - C + q_c + k_4 S_{IX1} + k_5 S_{2X2}) \cdot D . \end{array} \right.$$

Початкові умови для моделі оберемо серед значень вихідних величин на 3 добу:

$$S_1(3) = 16,2 \text{ г} / \text{дм}^3$$

$$POS(3) = 10,2 \text{ г} / \text{дм}^3$$

$$PSB(3) = 6 \text{ г} / \text{дм}^3$$

$$Z_1(3) = 10^{(\log_{10}(K_b) + 4,5 + 3)} = 20,55 \text{ ммоль} / \text{дм}^3$$

$$S_2(3) = \left(1 - \frac{(16,2 - 3,84)}{30 \cdot 16,2} \right) \cdot \frac{k_1}{2Mr(S_2)} \approx 0,4 \text{ ммоль} / \text{дм}^3$$

$$C(3) \approx 20,36 \text{ ммоль} / \text{дм}^3$$

Параметри моделювання мають вид:

$$k_i = \begin{bmatrix} 0,9 \\ 1,5 \\ 0,825 \\ 0,6 \\ 4,25 \\ 5,125 \end{bmatrix} \begin{matrix} Z_{in} = 4,82 \text{ ммоль} / \text{дм}^3 \\ S_{1in} = 6,84 \text{ г} / \text{дм}^3 \\ S_{2in} = 1,14 \text{ г} / \text{дм}^3 = 16,69 \text{ ммоль} / \text{дм}^3 \\ C_{in} = 0,55 \text{ ммоль} / \text{дм}^3 \\ POS_{in} = 0 \\ PSB_{in} = S_{1in} = 6,84 \text{ г} / \text{дм}^3 \end{matrix} \quad \begin{matrix} q = 1/6 \\ S_{1X1} = 0,5 \text{ г} / \text{дм}^3 \\ S_{2X1} = 0,5556 \text{ г} / \text{дм}^3 \\ S_{2X2} = 0,6 \text{ г} / \text{дм}^3 \\ K_b = 6,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль} / \text{дм}^3 \\ K_H = 16 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / \text{дм}^3 / \text{атм.} \end{matrix}$$

де q – частина заміщеного субстрату; $K_b = 6,5 \cdot 10^{-7}$ моль/дм³ – константа рівноваги реакції $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow CO_2 + H_2O$; K_H – константа Генрі, константа сорбції/десорбції робочою рідиною газу CO_2 .

Вирішення системи даних рівнянь за умови заміщення частини субстрату на 1/6 показує наступне:

- зміна загального вмісту косубстратів в процесі ферментації має гіперболічну залежність зі стрибкоподібною утилізацією субстрату за рахунок введення ПСБ (рис.4.7);

- утворення стабільної концентрації летких жирних кислот відбувається протягом 5 діб і залишається в раціональних межах для продукування метану (рис.4.8), зміну вмісту летких жирних кислот протягом всього періоду ферментації наведено на рис. 4.9;

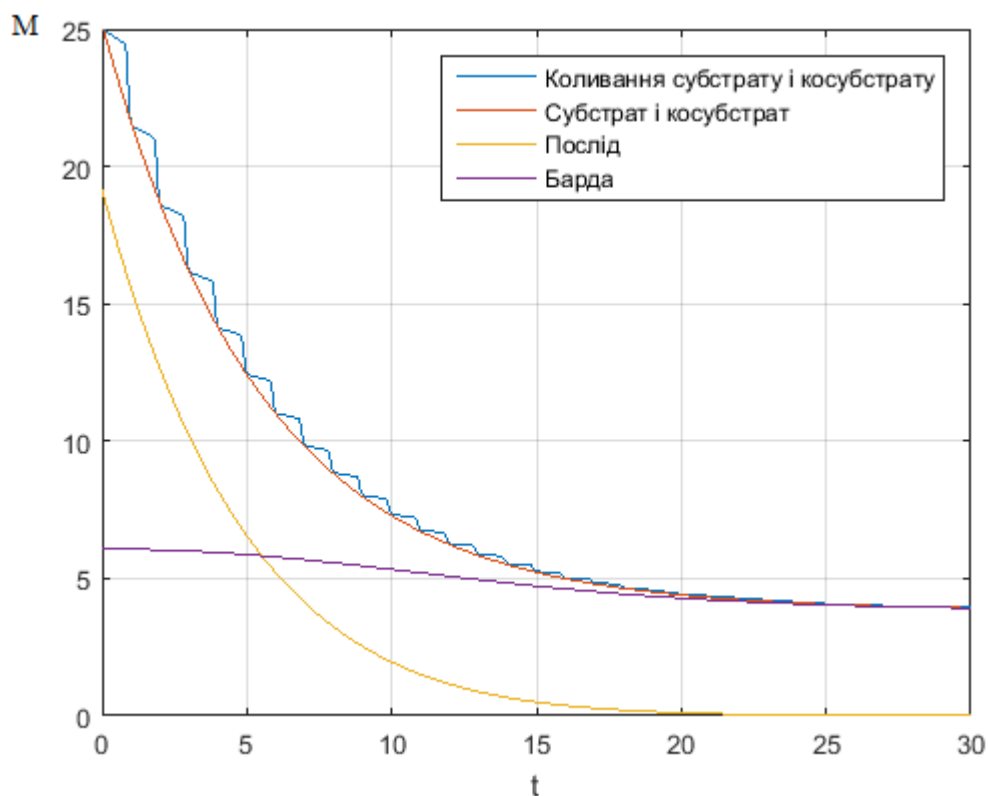


Рис.4.7. Зміна сумісного вмісту косубстратів (M) протягом 30 діб ферментації (t) при заміні частини збродженої біомаси на один з косубстратів.

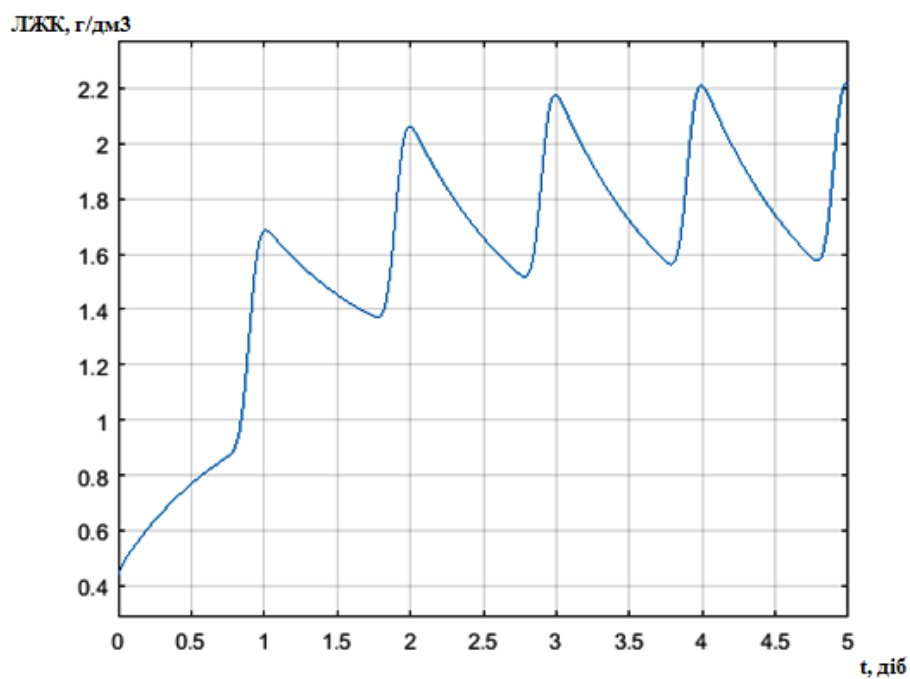


Рис.4.8. Зміна вмісту ЛЖК за 5 діб ферментації.

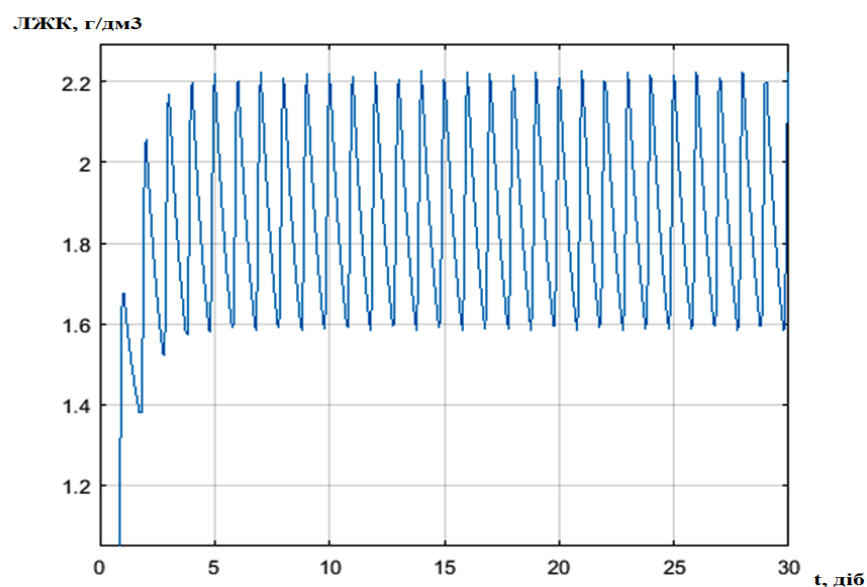


Рис.4.9. Вміст летких жирних кислот, що утворюються в процесі ферментації (t).

- розраховану зміну значення рН в процесі ферментації наведено на рис. 4.10;

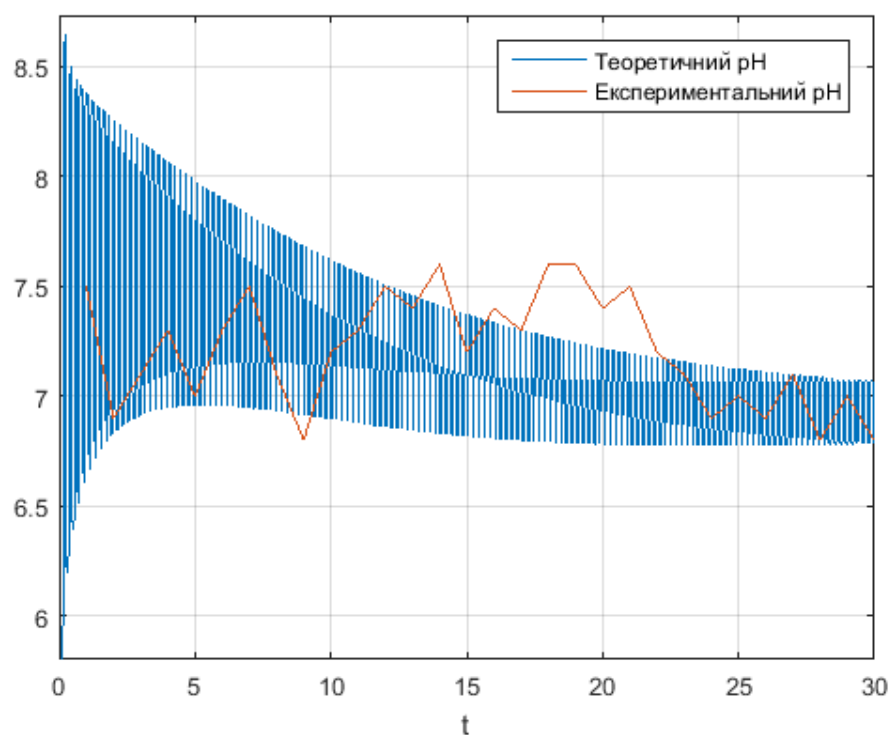


Рис.4.10 Теоретичне та експериментальне значення показника рН.

- залежність виходу біогазу корелює з одержаними експериментальними даними (рис.4.11).

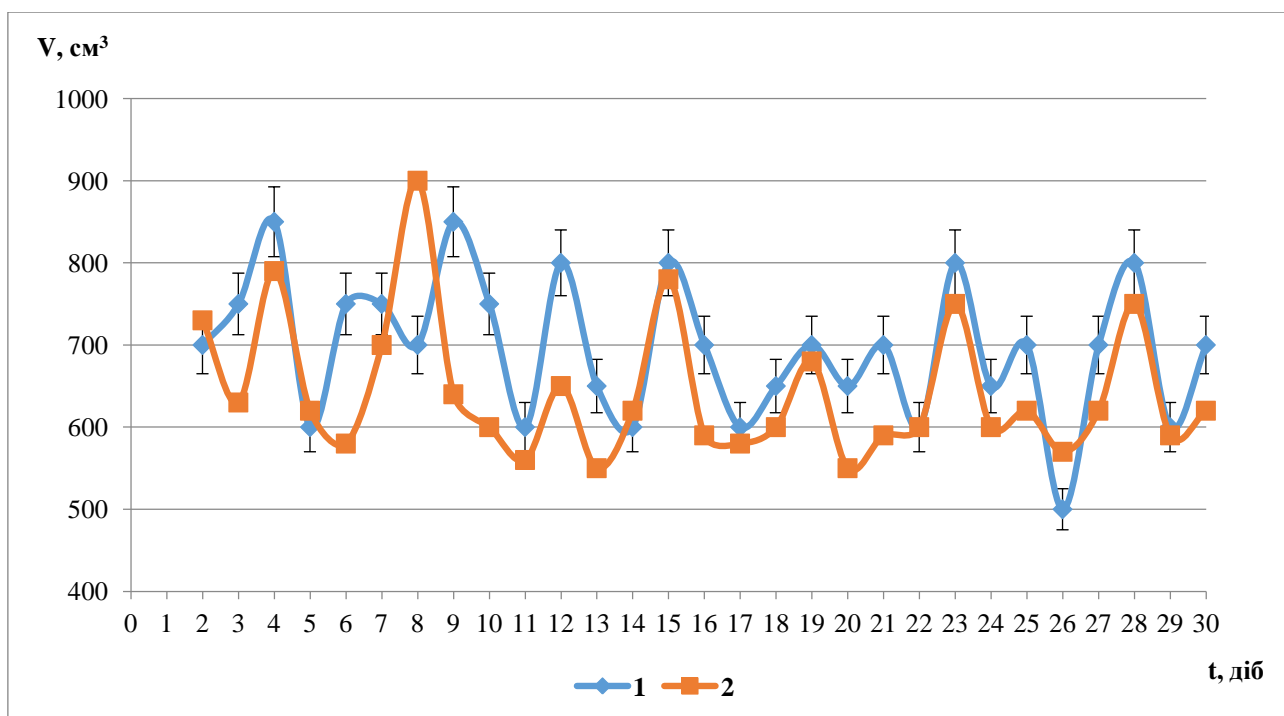


Рис.4.11. Вихід біогазу (V) в процесі ферментації ПСБ з послідом як косубстратом при заміні 1/6 об'єму ферментера на свіжу барду. 1 — експериментальний вихід біогазу, 2 — теоретичний вихід біогазу.

Таким чином, запропонована математична модель описує перебіг процесу одержання біогазу за умови заміщення частини одного з косубстратів. Запропонована модель дасть змогу управління процесом одержання біогазу за змінного значення рН в процесі періодичного заміщення частини субстрату на один з косубстратів, який має низьке значення рН, без зміни параметрів процесу.

Висновки до розділу 4.

1. Встановлено, що для створення неперервної технології утилізації ПСБ в анаеробному процесі можливо проводити заміщення 1/6 частини робочого об'єму реактора на свіжу барду без зміни технологічних параметрів процесу та

виходу біогазу. Це також дає змогу підтримувати температурний режим у реакторі.

2. Розроблено математичну модель, яка описує вихід біогазу при постійній заміні частини збродженої сировини на сиру барду, що призводить до зміни значення рН. Одержані теретичні результати корелюють з експериментальними даними. Математична модель стане підґрунтям для розробки автоматизованого управління процесом одержання метану при періодичній частковій заміні збродженого субстрату.

РОЗДІЛ 5

ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ ЗА ВИКОРИСТАННЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО АНАЕРОБНОГО МУЛУ

В процесі утилізації ПСБ, під час коферментації з послідом за високого вмісту органічних речовин при нетривалому утриманні стічної води в реакторі, не можливо довести їх концентрацію до значень, які використовуються в аеробному процесі очищення стічних вод. Оскільки в технологічному рішенні, що пропонується, використовується постійне заміщення частини збродженого розчину, то для збільшення виходу біогазу та ступеня очищення післяспиртової барди пропонується застосування другої стадії анаеробного процесу для досягнення значень вмісту забрудників за ХСК, які характерні для аеробного процесу. Для інтенсифікації процесу продукування біогазу та швидкості перетворення органічних речовин використовуються методи, які дозволяють підвищити вміст мікроорганізмів-деструкторів та метаногенів в середовищі по відношенню до вільноплаваючого анаеробного мулу. До таких методів відноситься іммобілізація мікроорганізмів на інертних носіях та грануляція мулу [131-143]. Оскільки, у більшості стандартних конструкцій реакторів, що використовуються, застосована система перемішування сировини за допомогою мішалок, то використання рівномірно розташованих інертних носіїв в об'ємі реактора унеможливило їх використання. Тому метою дослідження, які проводились в даному розділі, було визначення можливості формування гранул анаеробного мулу на різних центрах грануляції.

5.1 Грануляція анаеробного мулу

З відкриттям в кінці XX ст. властивості анаеробних асоціацій мікроорганізмів в процесі анаеробного зброджування формувати гранули цей напрямок широко досліджується та набирає популярності. Анаеробні гранули – це частинки біоплівки, яка утворюється спонтанно, шляхом автоматичної

імобілізації анаеробних бактерій за відсутності підтримуючого матеріалу [141].

За рахунок вищої концентрації анаеробних мікроорганізмів в гранулах, порівняно з кількістю мікроорганізмів у вільноплаваючому активному мулі, процес метаногенезу проходить більш інтенсивно з вищим виходом біогазу та зниженням ХСК стічної води. Тобто, використання гранульованого активного мулу призводить до підвищення швидкості процесу деструкції речовин, зменшення гідравлічного терміну утримання стоків в реакторі і його об'єму, що знижує експлуатаційні витрати без зниження якості очищення стічної води [142, 143].

Так як чутливі метаногени захищені в матриксі гранули від зовнішніх негативних впливів, а в гранулах має місце міжвидове перенесення водню між колоніями ацетогенних бактерій і гідрогенотрофними метаногенними археями, такий вид активного мулу має більшу питому метаногенну активність (2 кг ХСК/кг СОР за добу, при навантаженні 50 кг ХСК/м³), що напряду зв'язано з більш високою швидкістю деструкції органічних речовин і перетворення їх в цільовий продукт – біогаз [143, 145].

Унікальне просторове розташування бактерій в анаеробній гранулі має ряд переваг, які впливають на процес перетворення відходів:

- більш ефективна мікробна проліферація;
- доступ до ресурсів в нішах, які не можуть бути використані ізольованими клітинами;
- внутрішні фізико-хімічні градієнти в агрегатах;
- колективний захист проти інгібування, що призводить до ліквідації або припинення життєдіяльності ізольованих клітин;
- оптимізація виживання асоціації шляхом диференціації на окремі типи клітин;
- безперервна робота реакторів за межами нормальних швидкостей вимивання [141].

Таким чином, беручи до уваги вище сказане, та враховуючи те, що гранульований активний мул має більші швидкості осадження, що запобігає виносу його з реактора, реактори, інокульовані таким типом активного мулу, можуть обробляти більші обсяги стічних вод з більш високими органічними навантаженнями, порівняно з реакторами з вільноплаваючим активним мулом [145, 146].

5.1.1 Теорії грануляції

Швидкість грануляції та характеристики гранульованого мулу залежать від видового складу мікроорганізмів та їх співвідношення в гранулах, субстратної специфічності, гідрофобності, поверхневого заряду, здатності до синтезу позаклітинних полімерів [145].

На сьогодні не існує єдино прийнятої моделі чи теорії формування гранул. Всі розроблені теорії було класифіковано по групах на основі природи формування гранул [146]. В табл.5.1 наведено існуючі теорії та моделі [141, 143, 145-147].

Таблиця 5.1

Теорії та моделі процесу грануляції анаеробного мулу [141, 143, 145-147]

Група	Модель	Суть моделі
Фізико-хімічні теорії	Модель інертних ядер	На інертні мікрочасточки за рахунок поверхневих структур прикріплюються анаеробні бактерії, що призводить до формування початкових біоплівки, а саме ембріональних гранул.
	Теорія селекційного тиску	В залежності від швидкостей гідравлічного завантаження та утворення біогазу відбувається винос диспергованого мулу і селекція більш важкого.
	Ріст колонізованих зважених часток	Гранули утворюються шляхом наростання біоплівки (колонізації мікроорганізмами) дрібної фракції, утвореної за рахунок тертя або внесеної до реактора стічною водою.
Мікробіологічні/екологічні теорії	Об'єднання мікрофлокул мікроорганізмів роду <i>Methanothrix</i>	Нитчаста форма <i>Methanothrix</i> слугує матрицею для коків та паличок. Спочатку формуються мікрофлокули, які потім об'єднуються в гранули за рахунок поверхневих властивостей та морфології бактерій <i>Methanothrix</i> .
	Кейптаунська модель	Грануляція відбувається за рахунок <i>Methanobacterium AZ</i> , який в умовах високого парціального тиску H_2 , необмеженого джерела нітрогену у вигляді амонію, обмеженої кількості цистеїну та в нейтральному середовищі виділяє позаклітинний поліпептид, який зв'язує <i>Methanobacterium AZ</i> та інші бактерії в гранули.

Продовження таблиці 5.1

Група	Модель	Суть моделі
	Модель спагетті	Гранули формують мікроорганізми роду <i>Methanothrix</i> . Які на початкових етапах нагадують кулі спагетті, сформовані довгими нитками <i>Methanothrix</i> .
	Модель багатьох шарів	Центрами формування гранул є угруповання <i>Methanothrix</i> . Пошаровий ріст гранули відбувається з просторовим розділенням різних трофічних груп мікроорганізмів: ацетогени, що продукують H_2 , та бактерії, що споживають $H_2 \rightarrow$ ацетогени, що споживають H_2 .
	Модель синтрофічної мікроколонії	Мікроколонії за рахунок синтрофних відносин можуть призвести до утворення консорціумів і подальшого формування гранули, оскільки консорціуми характеризуються стабільними умовами, ко-еволюцією та захистом від впливу навколишнього середовища мікроорганізмів-учасників даного консорціуму.
	Модель трьох типів гранул, що розщепляють леткі жирні кислоти (ЛЖК)	В процесі формування гранул беруть участь бактерії <i>Methanothrix</i> , <i>Methanosarcina</i> , які формують 3 типи гранул, що розщепляють ЛЖК: 1 - компактні сферичні гранули, що, в основному, складаються з стержнеподібних бактерій, які нагадують <i>Methanothrix soehngenii</i> в коротких ланцюгах або окремих клітинах. 2 - сферичні гранули, що складаються переважно з слабо переплетених ниткоподібних бактерій прикріплених до інертних частинок. Переважаючі бактерії нагадують <i>Methanothrix soehngenii</i> . 3 - компактні сферичні гранули, що складаються переважно з бактерій типу <i>Metaphosarcina</i> .
	Модель пучків <i>Methanothrix</i>	Гранули формуються з агрегатів <i>Methanothrix</i> та інших бактерій. За рахунок ниток <i>Methanothrix</i> формує характерні пучки, розділені навколишньою матрицею. При збільшенні розмірів пучків навколишня матриця виключається і формується центр гранули, що складається лише з компактних ниток <i>Methanothrix</i> .
	Модель анаеробної грануляції визначених видів	Формування гранул базується на здатності бактеріальних видів утворювати щільні агрегати самі по собі в анаеробному реакторі і/або забезпечувати поверхню зв'язування для інших бактерій, які самі по собі не можуть утворювати агрегати і гранули. Вважається, що метаногени є ключовими видами при утворенні гранул. Особливо такі види: <i>Methanothrix</i> , <i>Methanobrevibacter</i> , <i>Methanosarcina</i> .
Термодинамічні теорії	Модель поверхневого натягу	Бактерії отримують максимально можливу вільну енергію адгезії при низькому або високому поверхневому натягу рідини. Гранули, що утворені при низьких значеннях поверхневого натягу рідини, які містять ацетогени навколо метаногенної асоціації, забезпечують більш стабільні характеристики процесу оскільки вони менш сприйнятливі до адгезії на газових бульбашках і подальшого вимивання.
	Чотириступенева модель	4 етапи формування гранули: 1. перенесення клітин на поверхню неколонізованого інертного матеріалу або інших клітин; 2. початкова оборотна адсорбція за рахунок фізико-хімічних сил на субстраті; 3. необоротна адгезія клітин до субстрату за допомогою мікробних придатків і/або полімерів;

Продовження таблиці 5.1

Група	Модель	Суть моделі
Термодинамічні теорії	Чотириступенева модель	4. розмноження клітин та розвиток гранул.
	Модель протонної транслокації-дегідратації	Механізм (молекулярний) грануляції осаду базується на активності транслокації протонів на поверхнях бактеріальних мембран. За даною теорією процес гранулювання мулу відбувається в чотири етапи: <ol style="list-style-type: none"> 1. зневоднення бактеріальних поверхонь; 2. утворення зародкових гранул; 3. дозрівання гранул; 4. пост-дозрівання.
	Модель формування кристалізованих ядер	Стадії грануляції: <ol style="list-style-type: none"> 1. ріст та розмноження різних видів бактерій; 2. бактеріальне приєднання або адгезія клітинами зважених речовин або інших бактерій з утворенням матриці або ядра гранули, як центра кристалізації; 3. захоплення або вбудовування бактерій, ріст мікроколоній і, нарешті, утворення сферичної гранули діаметром 1-5 мм.
Інші	Модель матричного автомату	Модель матричного автомату визначається як просторово-часова дискретна система, в якій стан автомата визначається набором правил, які діють локально, але застосовуються у всій системі. Ця модель спрямована на відтворення мікробної структури в умовах обмеженого перенесення субстрату. Градієнти субстрату, створювані місцевим споживанням субстрату, дозволяють бактеріям, розташованим на «горі», мати більше доступних субстратів, ніж ті, які розташовані в «долині». Таким чином, структура мікроколонії або біоплівки пов'язана з наявністю ресурсу.
	Модель зв'язку клітина-клітина	Деякі бактерії за рахунок міжклітинних взаємодій формують біоплівку, яка у відповідних умовах стає початком формування гранул.
	Кластерна модель	Точний механізм не визначений, але відомо, що взаємозв'язок між гідродинамічними умовами, складом субстрату і/або концентрацією та кінетичними властивостями мікроорганізмів відіграє ключову роль. Є декілька гіпотез: <ol style="list-style-type: none"> 1. фізичні аспекти, пов'язані з обмеженням простору для мікроорганізмів при вирощуванні біоплівки. При діленні дочірні клітини, займаючи певний простір, відштовхують сусідні клітини. При моделюванні даного процесу було отримано кластери; 2. в умовах виснаження субстрату в більш глибоких шарах біоплівки або агрегату, тільки в верхніх областях мікроби активно діляться і створюють нову біомасу. Таким чином, зростання біоплівки або агрегату стає односпрямованим, а колонії ростуть як «пальці» по відношенню до об'ємної рідини; 3. анаероби продукують молекули сигналізації від клітини до клітини, які можуть стимулювати утворення пор та каналів. Також ці сигнальні молекули або їх структурні аналоги можуть бути присутніми в стічних водах.

Продовження таблиці 5.1

Група	Модель	Суть моделі
Інші	Загальна чотириступенева модель	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ініціювання контакту бактерій з бактеріями або приєднання бактерій до ядер за рахунок фізичного переміщення; 2. підтримка стабільних багатоклітинних контактів за рахунок початкових сил притягання; 3. дозрівання агрегацій клітин за рахунок мікробних сил; 4. формування стійкої тривимірної структури мікробного агрегату, гідродинамічними силами зміщення.

Описані в табл.5.1 моделі пояснюють утворення гранул наступним чином:

1) моделі, які опираються на фізичній теорії грануляції, пояснюють механізм утворення гранульованого мулу в рамках розгляду дії фізичних факторів, що створюються в реакторі та характерні для процесу ферментації біомаси з утворенням біогазу:

- швидкості течії рідини та газу,
- старіння мулу та видалення зайвого мулу з реактора,
- кількісного та якісного складу завислих твердих часток в початковому мулі тощо;

2) теорії та моделі, що ґрунтуються на мікробіологічній основі, пояснюють утворення гранульованого мулу, головним чином як процесу, що базується на фізіологічних особливостях певних видів та штамів мікроорганізмів (наприклад, штаму *Methanobacterium* AZ, бактерії *Methanothrix*) [143, 147];

3) в рамках термодинамічної теорії виділяють чотири етапи формування гранул:

- транспорт клітин мікроорганізмів активного мулу на поверхню інертного матеріалу або інших клітин;
- початкова оборотна адсорбція субстрату за рахунок фізико-хімічної взаємодії;
- необоротне приєднання клітин до субстрату мікробними придатками або екзополімерами;

- розмноження клітин і розвиток гранул.

Також механізми утворення гранул мікроорганізмів пояснюють виходячи з термодинамічних умов процесів росту зерен під дією різних факторів:

- гідрофобність та електрофоретична рухливість,
- транслокація протонів на поверхні бактеріальних мембран, що викликають її активацію [143, 148].

Виходячи з вище наведеного можна стверджувати, що утворення гранул є складним процесом, який одночасно залежить від властивостей клітин, фізико-хімічних факторів середовища, масообмінних процесів та центрів грануляції.

5.1.2 Фактори, що впливають на процес грануляції

Гранульований мул включає різні види мікроорганізмів, фізико-хімічні та мікробіологічні взаємодії. Гранулювання може бути ініційовано бактеріальною адсорбцією та адгезією до інертних органічних та неорганічних речовин, що містяться в осадах, або при взаємодії живих організмів між собою за допомогою фізико-хімічних взаємодій і синтрофних взаємовідносин. Було показано, що деякі іони металів, такі як Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} та Mg^{2+} , підсилюють грануляцію і грають важливу роль в мікробній агрегації. Крім того, абіотичні фактори середовища, такі як іонна сила, концентрація іонів водню, температура, перемішування та ін., можуть впливати на процес грануляції [149].

Тип субстрату (стічної води)

Було визначено, що не залежно від ступеня забруднень анаеробна грануляція протікає швидше у розчинах, субстрат яких містить розчинні вуглеводи. Такі стічні води утворюються при виробництві пива, дріжджів, при переробці цукрових буряків та картоплі тощо [146, 150].

За використання пропіонату, пептону, етанолу та глютамату в якості субстратів процес формування гранул не відбувається. Також утворення гранул

не спостерігається при наявності в субстраті інгібіторів, таких як фенол, ліндан та інші [151].

Органічне навантаження та навантаження на анаеробний активний мул

Органічне навантаження (кг ХСК/м³/доба) залишається одним з найбільш важливих робочих параметрів анаеробної грануляції, оскільки воно визначає ємність реактора для перетворення органічного субстрату на одиницю об'єму. Показано, що в умовах екстремального перевантаження, коли швидкості органічного навантаження (ШОЗ) досягає 15 кг ХСК/м³/доба, грануляція анаеробного мулу буде перебігати повільно внаслідок вимивання активного мулу та закисання середовища [152].

Навантаження на активний мул (кг ХСК/кг СОР/доба) визначає ємність анаеробної популяції, яка присутня в реакторі, для перетворення органічного субстрату на одиницю маси та впливає на швидкість гранулювання [146]. Існують суперечливі дані щодо раціонального навантаження на активний мул для утворення гранул. Так, в роботах [147, 150] показано, що в стаціонарних умовах оптимальним є співвідношення $> 0,6$ кг ХСК/кг СОР/добу. В дослідженнях [152, 153] експериментально було доведено, що в умовах низького рівня органічного навантаження ($\leq 1,0$ кг ХСК/кг СОР/добу) грануляція практично не відбувається. Така невідповідність може бути пов'язана з різним походженням субстрату.

Процес грануляції в процесі ферментації залежить від співвідношення швидкості органічного завантаження та навантаження на анаеробний мул. Показано, що при зміні ШОЗ в раціональному діапазоні (2,0-4,5 кг ХСК/м³/добу), навантаження на мул можна поступово збільшувати до значень 0,49 кг ХСК/кг СОР/доба [146].

Фактори навколишнього середовища

Температура

Розвиток метаногенів та їх активність, порівняно з ацетогенами, більше залежить від температурного діапазону вирощування. Гідролітична активність не сильно залежить від температури, і виробництво ЛЖК може з необхідною

швидкістю протікати при низьких температурах (до 32⁰ C). В той же час швидкість виробництва метану прямо пропорційна робочій температурі [154].

Діапазон температур для більшості мезофільних метаногенів становить від 30 до 35⁰ C. Оптимум росту для мезофільних видів *Methanosaeta* знаходиться за температур в межах 35-40⁰ C, тоді як оптимальний діапазон для видів *Methanosarcina* – 30-40⁰ C. На активність метаногенів сильно впливає не сама робоча температура, а температурні коливання, тому вони мають бути зведені до мінімуму (не більше 2-3⁰ C за добу для мезофільних метаногенів) [146].

Відповідно мікробний склад гранул буде залежати від температури проведення процесу. Оскільки ефективний анаеробний процес є результатом асоціації мікроорганізмів, то коливання температури можуть сприяти для розвитку певних груп мікроорганізмів і пригнічувати ріст інших, що буде негативно впливати як на утворення гранул, так і на перебіг процесу утворення бажаного продукту (біогазу) та ступеня очищення стічної води [154].

Показано, що гранули, утворені з мезофільних мікроорганізмів, мають більшу чутливість до температурних коливань, ніж гранули, утворені з термофільних мікроорганізмів. В результаті чого будь-яка зміна температурних умов може призвести до руйнування гранул, утворених мезофільними мікроорганізмами [155].

Проте, формування мезофільного гранульованого анаеробного активного мулу проходить більш ефективно у порівнянні з термофільним, і займає менше часу для періоду запуску реактора [156].

pH і лужність

Нейтральне значення pH та підвищений парціальний тиск водню необхідні для утворення високоякісних гранул [154]. В анаеробній асоціації ацетогенні популяції значно менш чутливі до зміни pH, ніж метаногени. За значення pH менше ніж 6,3 в реакторі формується переважно кислотогенна асоціація, що перешкоджає росту та розвитку метаногенів, і як результат – виробництву метану. З іншого боку, лужність відіграє значну роль у

нейтралізації коливань концентрації летких жирних кислот, яка виникає внаслідок збільшення або зміни рівня органічного навантаження [154]. Було виявлено, що відношення ЛЖК (як оцтової кислоти) до загальної лужності (як гідрокарбонату натрію) повинно залишатися вище 0,1 для забезпечення стабільного анаеробного процесу [146].

Метаногенна активність обмежена значеннями рН нижче 6,2 і вище 8,0. Оптимальне значення рН для розвитку видів *Methanosaeta spp* трохи вище (6,8-7,8), ніж у видів *Methanosarcina* (5,0-8,0) [146].

Хоча обидва ці роди метаболізують ацетат, *Methanosarcina spp.* не може споживати ацетат при дуже низьких концентраціях і може домінувати тільки при концентраціях ацетату вище 3 мМ. В результаті, *Methanosarcina spp.* є більш толерантними до кислоти і, отже вони будуть домінувати в середовищах з значеннями рН нижче 7,0, а *Methanosaeta spp.* ймовірно, буде домінувати в середовищах з величинами рН вище 7,0 [157].

Міцність утворених гранул також залежить від значення рН. У роботі [158] вимірювали міцність гранул в перерахунку на густину. Було встановлено, що густина гранули зменшується при діапазонах значень рН між 8,5 і 11,0 та між 5,0 і 3,0, в той час як структура гранул залишалася більш-менш стабільною в діапазоні рН 5,5-8,0.

Поживні речовини.

Для успішного розвитку гранул необхідні поживні елементи, такі як: нітроген, фосфор, сульфур. На початковому етапі формування гранул надлишок поживних речовин не є критичним, в той час як нестача поживних речовин в субстраті може несприятливо впливати на процес утворення гранул [154].

5.2 Грануляція активного мулу при ферментації післяспиртової барди

Технологією, що розробляється, передбачено використання гранульованого активного мулу на другій стадії переробки післяспиртової барди, тобто після зброджування суміші косубстратів та розділення фракцій. Вихідною

сировиною для другої стадії слугувала рідка фаза – 1/6 частина частково збродженого розчину, яку одержано після першої стадії з постійною заміною 1/6 частини на свіжу барду.

Для отримання такої стічної води проводили зброджування протягом 20-ти діб за температури $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$, $\text{pH} = 6,8 \div 8,0$, кожену добу відбираючи 1/6 вмісту реактора. Співвідношення косубстратів, а саме післяспиртової барди, пташиного посліду та виробничої стічної води спиртзаводу за сухою органічною речовиною становило 1 : 1,7 : 0,06, відповідно. Розділення фаз проводили за допомогою центрифугування (центрифуга ЦЛК-1) зі швидкістю 3000 об/хв, протягом 15 хв. Формування гранул проводили протягом 2 місяців. Характеристичні показники води на вході у другий реактор наведено в табл.5.2.

Таблиця 5.2.

Параметри води після коферментації барди та посліду

Показник	Значення
Хімічне споживання кисню ХСК, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	$2800 \pm 130,4$
Біологічне споживання кисню БСК, мг $\text{O}_2/\text{дм}^3$	$1500 \pm 59,3$
Завислі речовини, ЗР, мг/дм ³	$700 \pm 39,7$
Леткі жирні кислоти, ЛЖК, мг/дм ³	$1230 \pm 45,6$
pH	$7,58 \pm 0,2$

5.2.1 Одержання анаеробних гранул

Для формування гранул як центри акумуляції мікроорганізмів використовували:

- активоване вугілля марки 207ЕА «Екофільтр» (Київ, Україна) з площею поверхні $950-1100 \text{ м}^2/\text{г}$ з насипною густиною $0,48-0,52 \text{ г/см}^3$, з розміром зерна $4,75-2,00 \text{ мм}$;
- модифіковане вугілля, на поверхню якого осаджено іони кальцію. Осадження проводили витримуючи протягом 2 годин активоване вугілля в розчині хлориду кальцію з концентрацією 0,05% при перемішуванні;

- FeCl_3 , який найчастіше використовується для грануляції анаеробного мулу у метантенках при очищенні стічних вод пивзаводів, дріжджових заводів, фабрик по переробці цукрових буряків та картоплі. За рахунок утворення гідролізованої форми FeCl_3 у вигляді оксо- та гідроксо-сполук, агрегація яких слугує затравкою для утворення гранул;

- сорбент на основі сілікагелю з розміром зерна 2-3 мм (Інститут нових матеріалів Шандунської академії наук, Китай);

- сорбент на основі тальку з розміром зерна 2-3 мм (Інститут нових матеріалів Шандунської академії наук, Китай);

- пивна дробина, Київський пивоварний завод, Carlsberg Group. Використовували дробину вологістю 80%. Концентрація пивної дробини в стічній воді – 1 г/дм³.

Вибір центрів грануляції базувався на:

- ступені неоднорідності їх поверхні, на якій може відбуватись агрегація зважених речовин та мікроорганізмів;

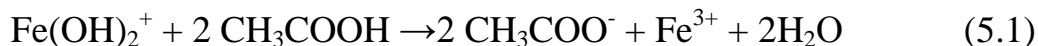
- поверхневому заряді частинок;

- хімічних елементах до яких можливе приєднання мікроорганізмів.

За використання активованого вугілля, сорбенту на основі сілікагелю та сполук феруму не відбувалось утворення гранул, що можна пояснити як особливостями складу стічної води та властивостями асоціації мікроорганізмів, так і гідрофобністю та інертністю поверхні у випадку активованого вугілля [159, 160], наявністю атомів кисню на поверхні частинок, що знижує ймовірність взаємодії з негативно зарядженою поверхнею мікробних клітин.

Також агрегації речовин та мікроорганізмів перешкоджає наявність у воді високої концентрації летких жирних кислот, що заважають нейтралізації зарядів на частинках і, відповідно, їх агрегації як на поверхні вугілля, так і між собою. Саме наявністю кислот у розчині пояснюється і відсутність грануляції на інших вищеперерахованих сорбентах. Гранули сілікагелю після 7 діб утримання в стічній воді руйнувались, що свідчить про агресивність досліджуваного середовища.

За використання сполук феруму і наявності кислот не відбувається агрегації гідроксисполук між собою та утворення адсорбційних центрів. Гідроксисполуки переходять у розчинний стан за рахунок реакції:



Активація вугілля іонами кальцію для створення центрів взаємодії активованого вугілля з мікроорганізмами не дала позитивних результатів. Можливо це пов'язано з тим, що відбувається конкуренція між негативно зарядженою поверхнею мікроорганізмів та аніонами летких жирних кислот за центри приєднання, що знижує або унеможлиблює взаємодію мікроорганізмів з активованим вугіллям.

Пивна дробина виступає в якості адсорбційного центру для формування гранул активного мулу. Нитчасті форми метаногенів, за рахунок поверхневих структур, прикріплюються до часточок дробини.

На 2-гу добу експерименту спостерігалось обгортання часточок дробини мікроорганізмами, що формувало початкову біоплівку гранули (рис.5.1).

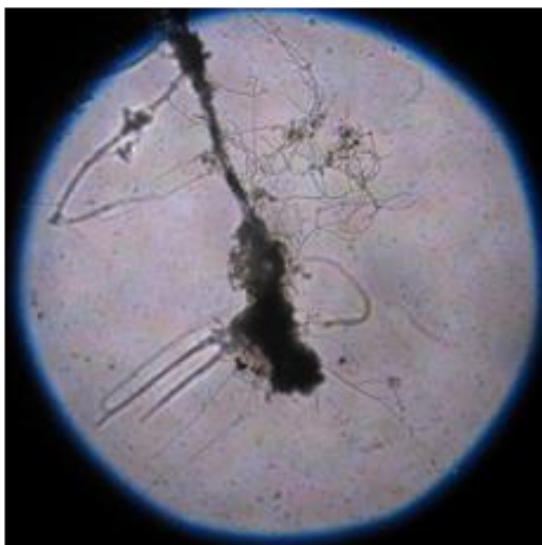


Рис.5.1. Початок утворення гранул на пивній дробині, збільшення 400х

Використання пивної дробини як центрів грануляції дозволяє сформувати гранули за рахунок росту біоплівки як на поверхні гранули, так і в середині за

рахунок її поживних речовин. Це призводить до утворення більш стійких гранул до агресивного середовища.

У випадку використання як центрів грануляції сорбенту на основі тальку, на третю добу ферментації спостерігали утворення початкової біоплівки на носії, яка потім розросталась в гранулу активного мулу. Отримані гранули наведено на рис.5.2.

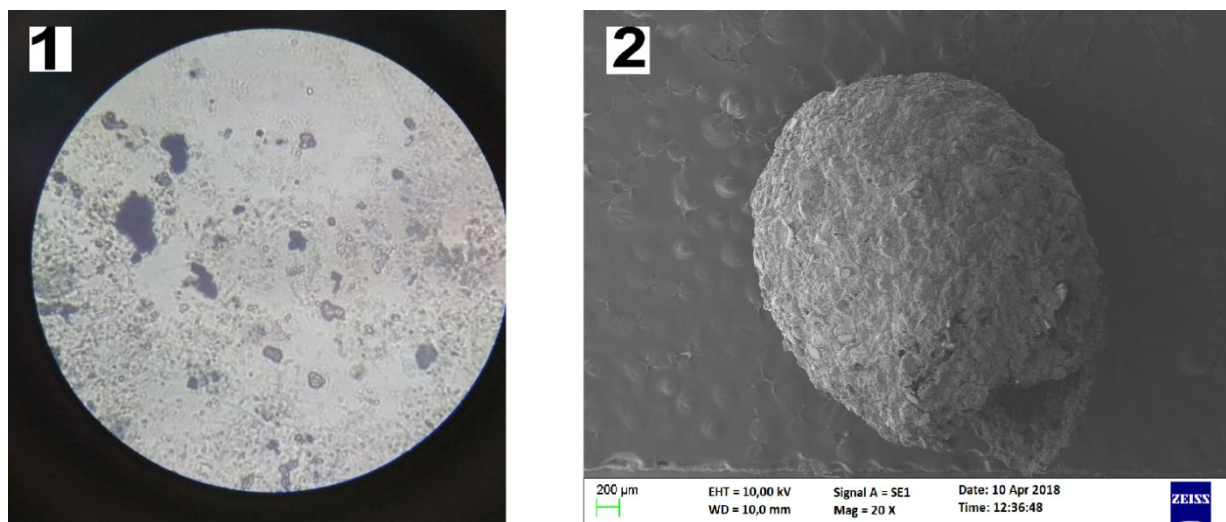


Рис.5.2. Анаеробний мул до грануляції (1), 400х; гранули, що утворюються на сорбенті на основі тальку (2).

Оскільки поверхня частинки сорбенту на основі тальку, окрім розвинутої поверхні (пор), містить атоми кисню та магнію, це створює можливість для осадження як заряджених, так і незаряджених речовин та мікроорганізмів, що містяться в ПСБ.

Ріст гранул на сорбенті та дробині відбувається за рахунок утворення шарів, які спочатку містять поживні речовини в зважених часточках, що осідають на поверхні гранули та різні види мікроорганізмів, які здатні як до деструкції речовин, так і до продукування метану. Також, в процесі формування, за рахунок утворення полімерного полісахаридного або поліпептидного матриксу, що може утворюватись *Methanobacterium* та іншими видами, до гранули приєднуються види, які безпосередньо не адсорбуються на сорбенті [160]. Як описано в літературних джерелах [141, 143, 148, 154], особливу роль у формуванні та функціонуванні гранул анаеробного мулу

приймають метаногенні бактерії, які утворюють шароподібні структури, *Methanothrixsoehngenii* (*Methanosaetaconcilii*), *Methanosarcina* spp., *Methanobrevibacter*.

Сорбент за рахунок наявності атомів кисню на поверхні та бактеріальні клітини, що мають негативний заряд поверхні, призводять до утворення гідратної оболонки. Зміна заряду поверхні гранули та її часткове зневоднення відбувається за рахунок протонів, які переносяться на поверхню мембрани при окисненні субстрату ацетогенними бактеріями. Відсутність гідратної оболонки призводить до гідрофобної взаємодії між клітинами та ущільнення гранули. Цьому також сприяє транспорт метаболітів між клітинами [161-163]. Сферична форма гранул утворюється під дією гідравлічних сил висхідних бульбашок біогазу. Розподіл видів мікроорганізмів в гранулі визначається швидкістю транспорту поживних речовин між ними.

Таким чином для стічної води, яка містить концентрацію летких жирних кислот в межах 800-2000 мг/дм³, для утворення гранул анаеробного мулу можливо використання як центрів грануляції сорбентів, в основі яких містяться як донори, так і акцептори протонів.

5.2.2 Одержання біогазу та очищення стічної води за використання гранульованого та вільно плаваючого активного мулу

Для визначення ефективності використання гранульованого активного мулу на другій стадії анаеробного очищення післяспиртової зернової барди, в порівнянні з вільно плаваючим, було проведено анаеробну ферментацію стоків з обома видами інокуляту.

Очищення ПСБ за використання вільноплаваючого та гранульованого активного мулу проводили в анаеробних умовах в мезофільному режимі за температури $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$ в реакторах об'ємом 1,5 дм³, коефіцієнт заповнення 0,8. Використовували гранули анаеробного мулу, одержані за використання пивної дробини. Перемішування субстрату здійснювалось лопатевими мішалками зі

швидкістю 60 об/хв. Кожний реактор з'єднано з газгольдером мокрого типу для збору біогазу.

На рис.5.3 наведено порівняльну характеристику виходу біогазу та вмісту метану в ньому за використання гранульованого та вільноплаваючого анаеробного мулу в процесі очищення води на другій стадії переробки післяспиртової барди. Співвідношення інокуляту до субстрату за СОР 1:5, відповідно.

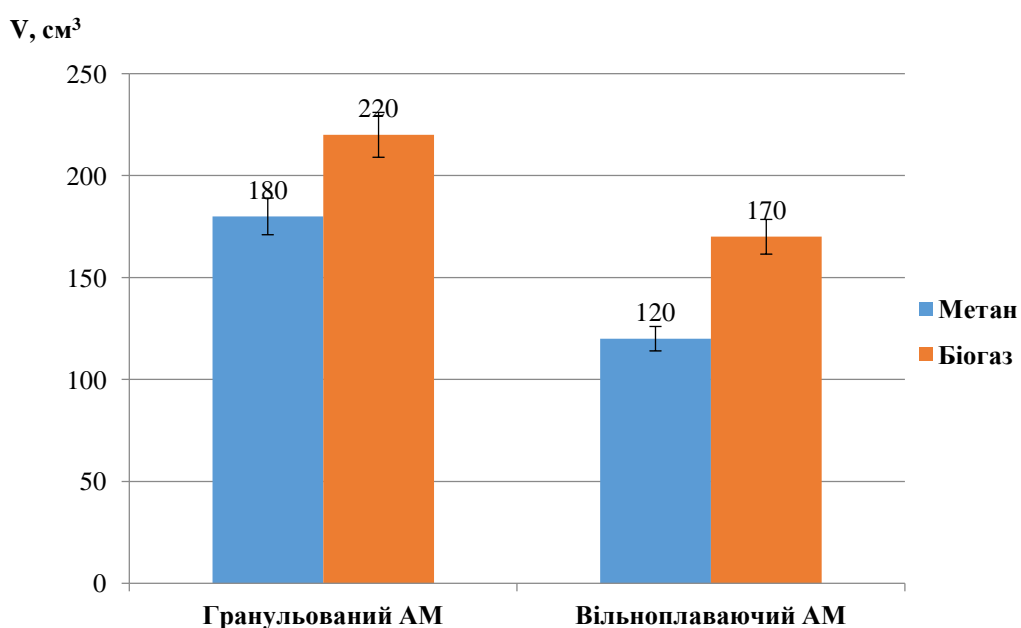


Рис.5.3. Вихід біогазу та метану (V) за добу за використання вільноплаваючого (синій колір) та гранульованого (помаранчевий) анаеробного мулу

Як видно з рис.5.3 вихід біогазу на $22 \pm 2\%$ вищий за використання гранульованого анаеробного мулу. При цьому також збільшується на $8 \pm 1\%$ вміст метану в біогазі. Тобто, грануляція анаеробного мулу дає змогу підвищити як вихід біогазу, так і вміст метану в ньому.

В табл.5.3 наведено параметри очищення води на другій стадії утилізації відходів спиртового виробництва за добу при початковому вмісті ХСК – 2800 мг O_2 /дм³, БСК - 1500 мг/дм³ та ЗР 700 мг/дм³.

Таблиця 5.3

Ступінь очищення води на другій стадії переробки післяспиртової барди

Показник	Значення показника за використання вільноплаваючого анаеробного мулу	Значення показника за використання гранульованого мулу
ХСК, мг/дм ³ / ефективність зниження, %	780±23,25/72±2,16	450±16,28/84±3,02
БСК, мг/дм ³ / ефективність зниження, %	410±19,47/73±2,92	220±9,39/85±3,40
ЗР, мг/дм ³ / ефективність зниження	180±7,05/74±2,88	100±4,12/86±3,35

Як видно з табл.5.3, за використання гранульованого активного мулу процес очищення стічної води характеризується вищою ефективністю видалення забруднюючих речовин. Збільшується швидкість утилізації органічних речовин і ступінь видалення досягає 84%, що на 12% вище, ніж за використання вільноплаваючого мулу.

Таким чином, використання гранульованого анаеробного мулу для утилізації ПСБ на другій стадії анаеробного процесу дозволяє підвищити вихід біогазу, ступінь переробки органічних речовин та досягти значень ХСК, за яких можлива подальше очищення стічної води в аеробному процесі.

Висновки до розділу 5

1. Визначено, що для висококонцентрованих стічних вод спиртзаводу (післяспиртова барда), які після коферментації з пташиним послідом містять леткі жирні кислоти у концентраціях 800-2000 мг/дм³, для отримання гранул мікроорганізмів як центри грануляції необхідно використовувати сорбенти, що містять у своєму складі як донори, так і акцептори протонів – пивну дробину та сорбент на основі тальку.

2. Встановлено, що використання гранульованого активного мулу для утилізації післяспиртової зернової барди на другій анаеробній стадії спиртзаводу збільшує ефективність видалення ХСК та БСК на 12%, підвищує вихід біогазу – на 22±2%, вміст метану в біогазі на 8±1%.

Публікації за результатами розділу:

1. Голуб, Н. Б.; Щурська, К. О.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Одержання водню за використання відходів пивоварних заводів. *Новини енергетики* **2013**, 2, с 24–33.
2. Голуб, Н. Б.; Щурская, Е. А.; Троценко М. В. (Потапова М. В.) Анаэробная очистка сточных вод пивоваренных заводов с одновременным получением водорода. *Химия и технология воды* **2014**, 2, с 163–176
3. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в UASB-реакторі. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XIV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Травень 18-22, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 102–103.
4. Голуб, Н. Б.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Колеснік, К. В. Грануляція активного мулу в очисних спорудах заводів з виробництва пива. *ЕТЕВК-2011*, Тези Доповідей Міжнародного Конгресу, Ялта, Україна, Крим, Червень 6-10, 2011; Сімферополь, 2011; с 302–305.
5. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу. *Біотехнологія XXI століття*. Тези Доповідей V Регіональної Науково-практичної Конференції викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів, Київ, Україна, Листопад 25, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 93
6. Колесник, К. В.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в анаеробних умовах. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Вересень 26-30, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2012; с 44–45.
7. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Підвищення виходу біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XIX Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 26-28, 2018, Київ, Україна; Календар : Київ, 2018; с 726–729.

РОЗДІЛ 6

ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ БІОГАЗУ З ВІДХОДІВ СПИРТОВОГО ВИРОБНИЦТВА

Виходячи з того, що в процесі виробництві 1 м³ спирту за добу, утворюється у 10-15 разів більший об'єм ПСБ, необхідно забезпечити її постійну утилізацію. Переробка такої кількості сировини з концентрацією сухих речовин 85-95 г/дм³ у біогаз потребує або створення неперервного процесу, чому перешкоджає низьке значення рН ПСБ, або застосування великої кількості ферментерів. Остання пропозиція є нерентабельною, оскільки потребує великих капіталовкладень та витрат енергії на підтримання теплового режиму в середині реакторів протягом процесу зброджування. Для проведення ферментації з утворенням біогазу в процесі нейтралізації середовища використовують соду або луг [98], що призводить до накопичення солей в осаді і зниження якості біодобрива, яке утворюється в процесі.

Проведені в розділі 3 дослідження показали, що як речовину для нейтралізації низьких значень рН ПСБ, можна використовувати послід. Використання посліду як косубстрату при співвідношенні компонентів барда/послід 1 : 1,7 дає змогу забезпечити необхідне для метаногенезу значення рН (6,8-7,6), співвідношення елементів С : N = 29 : 1 та надати мікроорганізмам асоціації необхідні для їх розвитку мікроелементи. Введення посліду зменшує вміст у ферментері ПСБ для досягнення значення 10% за СОР і збільшує термін гідравлічного утримання води в реакторі.

Для інтенсифікації процесу утилізації ПСБ, збільшення виходу біогазу та відсотку утилізації компонентів сировини пропонується проводити двостадійний анаеробний процес. На першій стадії ферментації проводиться нейтралізація ПСБ за рахунок введення посліду. Оскільки в процесі деструкції сполук, що містяться в посліді, утворюються речовини, що дають лужну реакцію, і деструкція компонентів посліду є тривалим процесом, то порція посліду, що завантажується для початкової нейтралізації може бути

використана тривалий термін. На першій стадії відбувається постійне заміщення визначеної частини збродженого розчину на сиру барду без зміщення значення рН за межі раціонального інтервалу для метаногенезу. При постійному заміщенні частини суспензії концентрація поживних речовин в першому реакторі залишається постійною. Це дає змогу забезпечити сталий вихід біогазу. При цьому концентрація метану в біогазі в процесі циклу ферментації до нового перезавантаження змінюється від $70\pm 2\%$ до $65\pm 2\%$ за рахунок зниження вмісту компонентів посліду у середовищі.

Частина рідкої фракції, що постійно відбирається з першого метантенка, після відокремлення твердої фракції надходить до другого реактора, де відбувається її очищення до значень за ХСК, які використовуються в системі аеробного доочищення. Оскільки рідка фракція після першого метантенка має достатньо високі показники за СОР ($3,3\pm 0,1$ г/дм³), то одночасно з її очищенням у другому анаеробному ферментері відбувається одержання біогазу. Процес неперервний, таким чином, запропоноване технологічне рішення дозволяє вирішити проблему очищення висококонцентрованої рідкої фракції після зброджування СВ спиртзаводу, до якої відноситься ПСБ, з одночасним одержання біогазу. Двостадійний процес коферментації з послідом дозволяє:

- стабілізувати значення рН в реакторах;
- інтенсифікувати процес очищення висококонцентрованої за органічними речовинами рідкої фракції після зброджування;
- підвищити вихід біогазу та вміст метану в ньому;
- збільшити ступінь перетворення органічних речовин ПСБ;
- одержати органічне добриво.

6.1. Біотехнологія одержання біогазу в процесі переробки ПСБ

Україна має високі потужності спиртового виробництва [9, 10], продукція якого використовується як для харчової промисловості, так і як енергоносіїв. Одержання різних видів енергоносіїв дозволяє створити безвідходні або

маловідходні технологічні цикли спиртового виробництва, що є перспективним, оскільки одночасно вирішуються енергетичні та екологічні проблеми.

ПСБ та стічна вода, що утворюються у виробництві спирту, являють собою сировину, з якої можна одержувати біогаз, який в подальшому використанні буде забезпечувати енергоносіями підприємство по виробництву спирту. Одночасно утворюється високоякісне добриво – надлишковий мул та нерозкладені компоненти сировини, які збагачені мікроелементами та іншими біологічно активними речовинами, що сприяють підвищенню врожайності зернових культур, які використовують для виробництва спирту, або іншої сільськогосподарської продукції. Тобто, за впровадження такої технології можна підвищити рентабельність виробництва.

Технологічну схему процесу переробки ПСБ та стічної води спиртзаводу з одержанням біогазу та відповідну їй апаратурну схему наведено на рис.6.1 та 6.2.

ДР 1. Підготовка сировини

ДР1.1. Подрібнення посліду (рис.6.1)

Для підвищення інтенсивності процесу ферментації та збільшення площі контакту мікроорганізмів-деструкторів з сировиною та доступу мікроорганізмів до поживних речовин послід, у разі технології утримання птиці з використанням підстилки, перед змішуванням з ПСБ та стічною водою необхідно подрібнити до розмірів 5-10 мм (рис.6.1). Послід за допомогою фронтального навантажувача направляється до подрібнювача гною, марка ПГ-Ф-50 (рис.6.2, поз. Др-1). Вміст більших частинок допускається на рівні 5%. Подрібнений послід зберігається в накопичувачі (рис.6.2, поз. Нк-2).

ДР 1.2. Підготовка сировини до зброджування (рис.6.1)

Послід за допомогою шнекового конвеєра (рис.6.2, поз. Ш-3), який вмонтований у накопичувач, подається до змішувача (рис.6.2, поз. Зм-4). Для дотримання оптимальної концентрації СОР на рівні 10% до змішувача також по трубопроводам подається ПСБ та стічна вода підприємства з місця

накопичення. Для забезпечення масообмінних процесів у змішувачі встановлено лопатеву мішалку під кутом 45° . Процес перемішування проходить протягом 15 хв з частотою обертання мішалки 100 об/хв. Пропорційне додавання різних косубстратів в співвідношенні ПСБ : послід повинно відповідати значенню 1 : 1,7 за СОР. Дана технологічна стадія повторюється з періодичністю 1 раз на 30 діб. На даній технологічній стадії передбачено контроль рН за допомогою рН-метра (рис. 6.2, поз. КП-4.1), контроль рівня заповнення резервуара змішувача (рис. 6.2, поз. КП-4.2) та температури (рис. 6.2, поз. КП-4.3).

ДР 2. Нарощування інокуляту та гранульованого мулу

ДР 2.1 Нарощування інокуляту (рис.6.1)

Як інокулят пропонується використовувати анаеробний мул з існуючих метантенків, сировиною в яких є суміш відходів птахівництва або тваринництва та сільськогосподарських культур.

У разі відсутності готового інокуляту початковий процес нарощування анаеробного мулу здійснюється в метантенку першої стадії очищення висококонцентрованої стічної води (рис.6.2, поз. М-17). Для адаптації до сировини та умов ферментації процес здійснюють за використання суміші посліду, ПСБ та стічної води спиртзаводу, яка подається зі змішувача (рис.6.2, поз. Зм-4). Нарощування біомаси відбувається в умовах постійного перемішування (50 об/хв). Для забезпечення мікроорганізмів поживними речовинами через кожні 10 діб відбирається частина суспензії і подається нова порція суміші косубстратів. Температура процесу відповідає температурі, за якої відбувається одержання біогазу, і дорівнює $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$, рН процесу – 6,8-7,5. Для підвищення швидкості продукування інокуляту до реактора в якості затравки може бути додано інокулят з уже діючого метантенка. Реактор оснащений приладами для контролю температури та рН (рис.6.2, поз. КП 17.1, 17.2).

ДР 2.2 Одержання гранульованого активного мулу(рис.6.1)

Для інтенсифікації процесу одержання біогазу та утилізації ПСБ, а також для підвищення вмісту асоціації мікроорганізмів у реакторі на другій стадії, пропонується використання гранульованого анаеробного мулу. Для одержання гранул використовують рідку відстояну фракцію після першої стадії ферментації (рис. 6.1. ДР 2.1 або ТП 4.1).

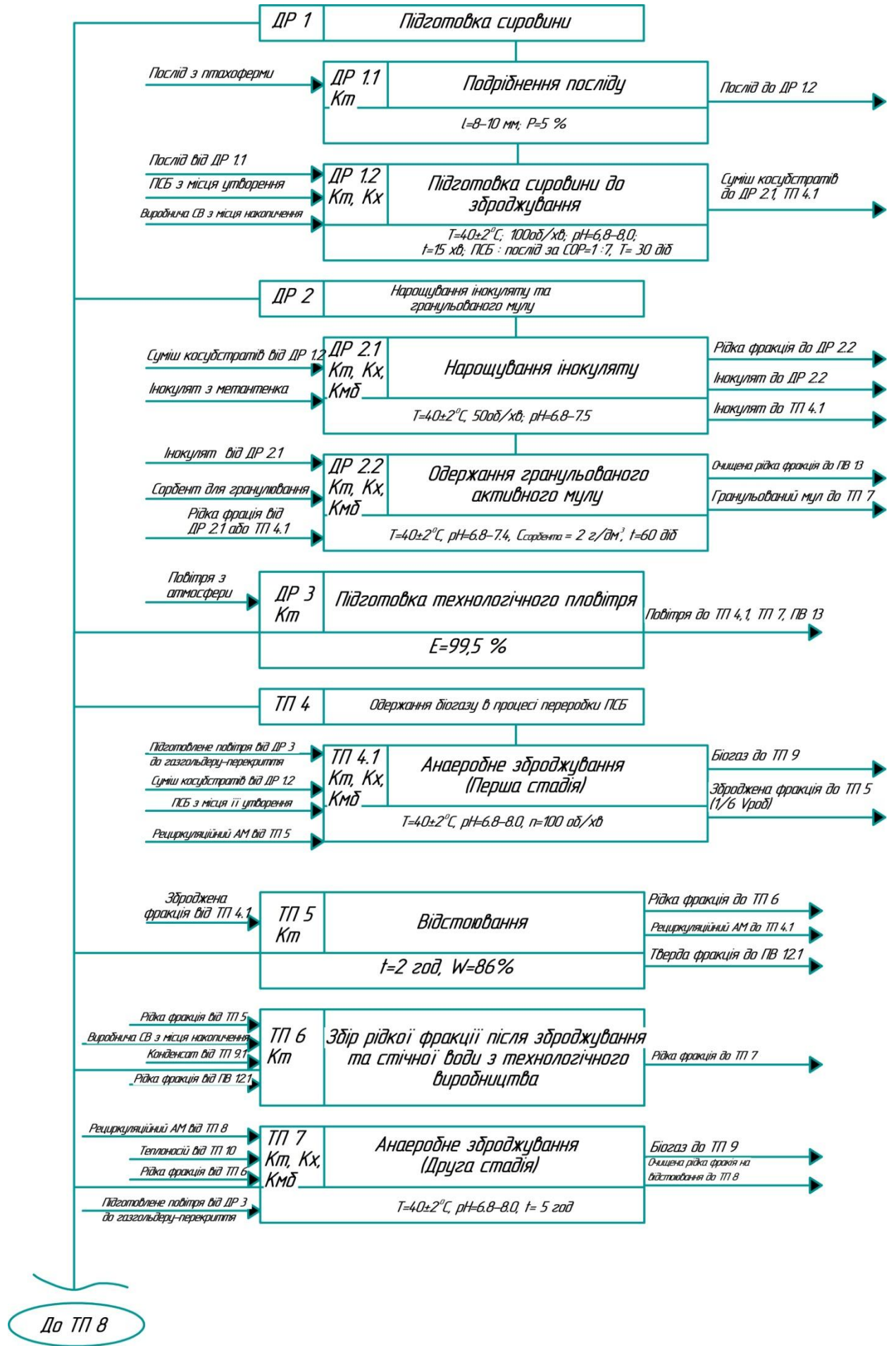
Нарощування гранул анаеробного мулу проводиться в UASB-реакторі (рис. 6.2, поз UASB-15), в якому буде здійснюватися друга стадія анаеробного зброджування, протягом 60-ти діб. Як центри грануляції використовується пивна дробина або сорбент на основі тальку. Температура та рН процесу відповідають значенням основного процесу ферментації і становлять $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$ та 6,8-7,5, відповідно. Нарощування гранул відбувається при постійній рециркуляції в системі. Для нарощування гранул використовується як субстрат рідка відстояна фракція після першої стадії, яка подається в систему насосом (рис. 6.2, поз. Н-16).

Для забезпечення мікроорганізмів поживними речовинами кожену добу відбувається заміщення частини субстрату на нову порцію.

ДР 3. Підготовка технологічного повітря (рис. 6.1)

Очищення повітря проводиться від пилу та механічних включень. Повітря з атмосфери, для попереднього очищення надходить через трубу повітрязбірника (рис.6.2, поз. 3-7) до фільтру попередньої очистки (рис.6.2, поз. Ф-8.), де відбувається очищення від механічних частинок та пилу. Ефективність очищення від крупнодисперсної фракції – 99,5 %. Заміну фільтрувального матеріалу проводять за перепаду тиску більше, ніж 6 кПа за показником електроконтактного манометра (рис.6.2, поз. КП-8.1.).

Очищене повітря за допомогою компресора (рис.6.2, поз. П-9). спрямовується на технологічні стадії ТП 4.1 та ТП 7, для видалення біогазу з газгольдеру-перекриття на першій та другій стадіях технологічного процесу та для аерації доочищення стічної води за стандартною технологією.



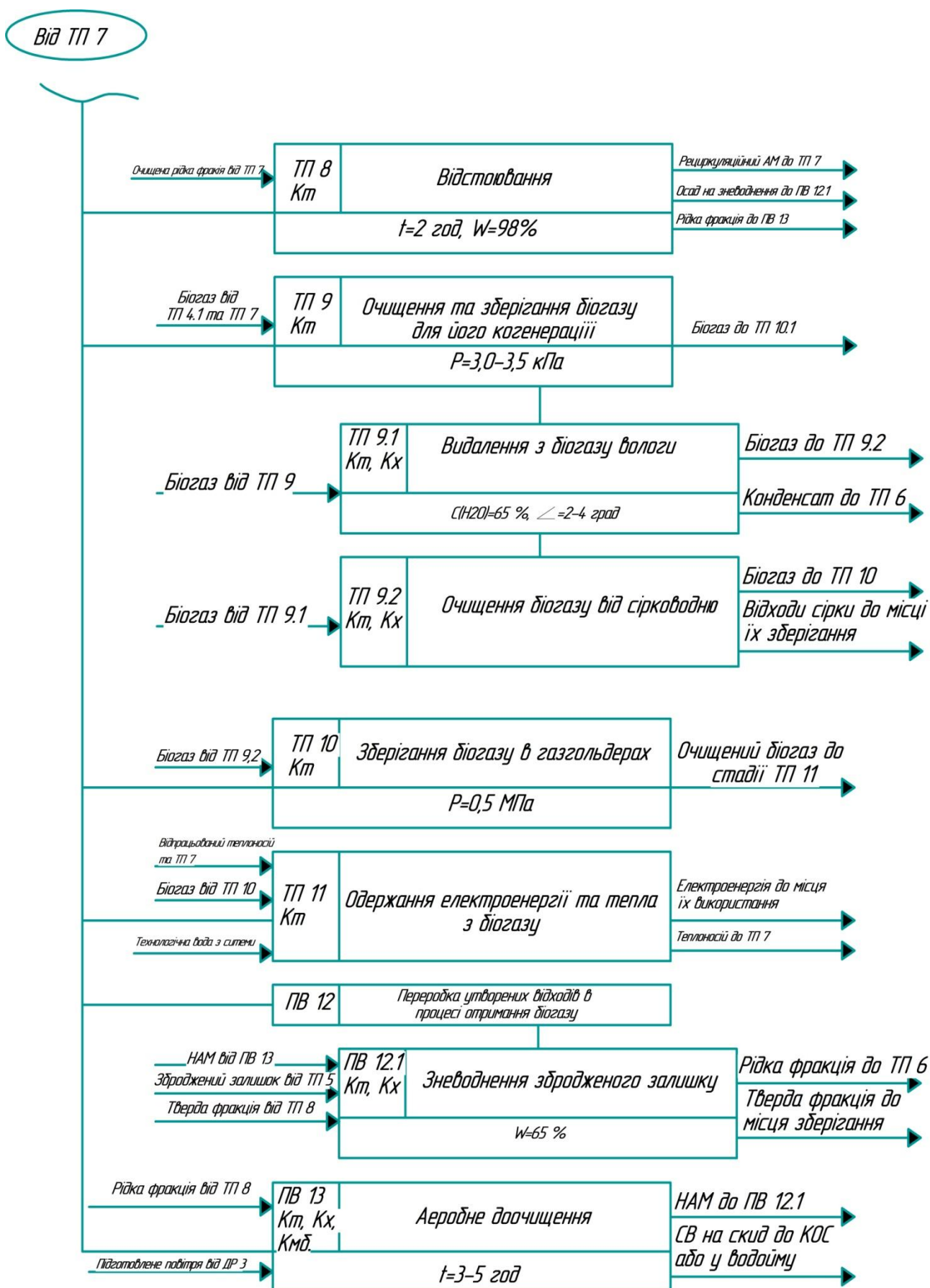


Рис.6.1. Технологічна схема процесу переробки відходів спиртового виробництва з одержанням біогазу

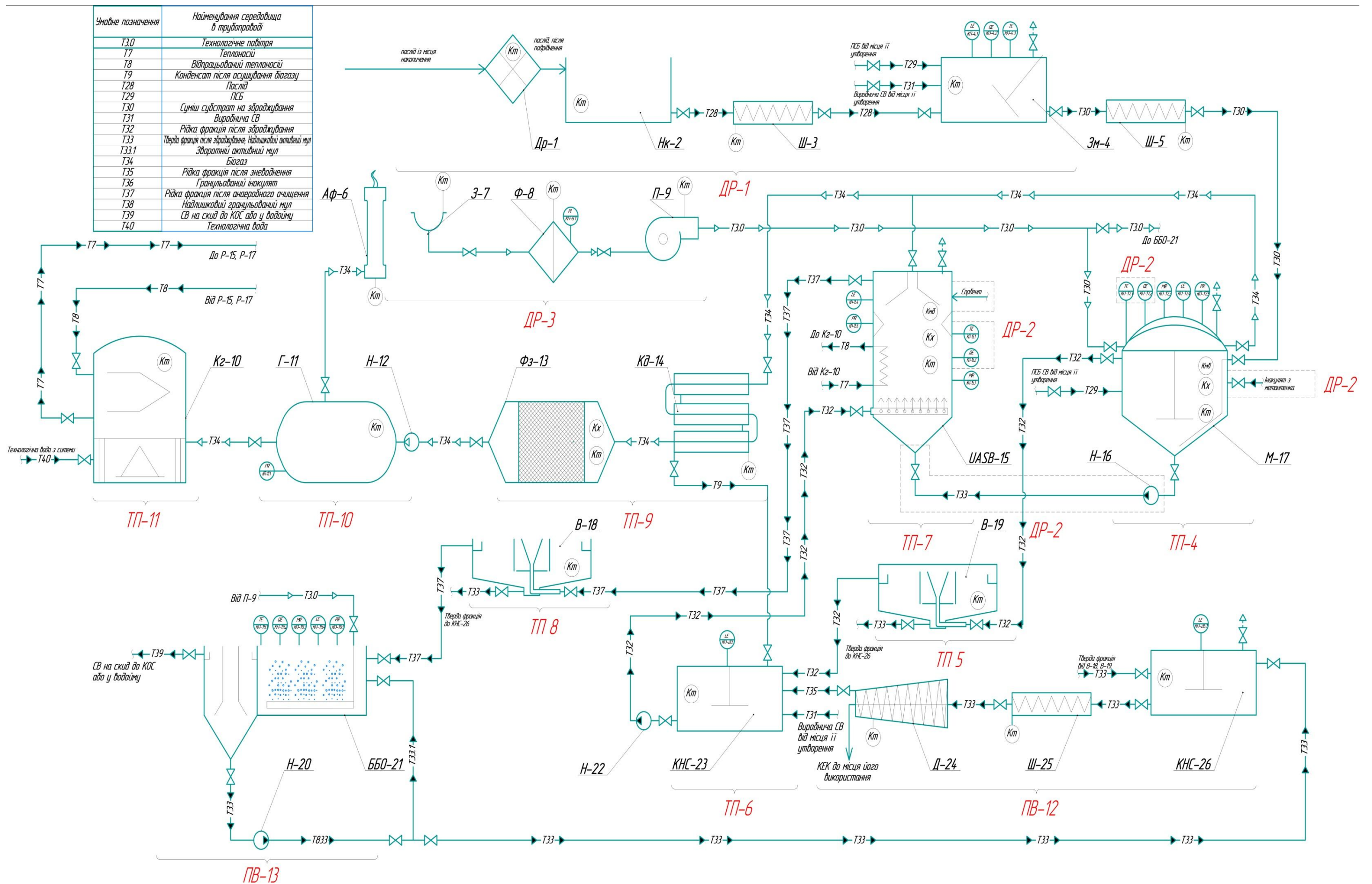


Рис.6.2. Апаратурна схема процесу переробки відходів спиртового виробництва з одержанням біогазу

ТП 4. Одержання біогазу в процесі переробки ПСБ (рис.6.1)

Одержання біогазу при очищенні стічної води та ПСБ спиртзавода відбувається в дві стадії. На першій стадії – за рахунок введення посліду відбувається стабілізація значення рН, що в наступному дає змогу включити механізми саморегуляції процесу при заміні частини субстрату на ПСБ. На другій – очищення рідкої фракції з першого реактора до показників, що характерні для проведення доочищення за використання стандартної аеробної технології очищення стічних вод.

ТП 4.1. Анаеробне зброджування (Перша стадія) (рис.6.1)

Процес проводиться в першому реакторі (рис. 6.2, поз. М-17). Як реактор пропонується обирати CSTR-реактор (реактор постійного перемішування за безперервного потоку) або інші типи, в яких можливо здійснювати через невеликий проміжок часу (наприклад, кожні 24 години) заміщення частини зброженого субстрату на нову порцію суміші косубстратів. В реактор вмонтовано відкриті лопатеві мішалки з криволінійними лопатками з приводом через мотор-редуктор, обороти мішалки 100 об/хв.

Підтримання раціональної температури, $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$, відбувається за рахунок додавання в метантенк ПСБ, яка має температуру $72 \pm 1^{\circ} \text{C}$ (рис. 6.1).

Для початку процесу зброджування суміш ко-субстратів з ДР 1.2 насосом (рис.6.2, поз. Ш-5) подається до реактора (рис.6.2., поз. М-17). Процес триває протягом 30 діб без заміни посліду. Протягом цього періоду кожні 24 години проводять заміну 1/6 об'єму середовища на сиру барду, контролюючи значення рН середовища (рис. 6.2, поз КП-17.2), рівня заповнення та утворення кірки (рис. 6.2, поз КП-17.4) та температури (рис. 6.2, поз. КП-17.1). В реакторі першої стадії встановлено автоматичний пробовідбірник для відбору проб середовища реактора на лабораторний мікробіологічний аналіз (рис. 6.2, поз. КП-17.3).

Біогаз, що утворився, надходить до газгольдеру-перекриття ТП 9 (рис.6.2, поз М-17). Тиск в газгольдері перекритті контролюється за допомогою датчиків тиску (рис. 6.2, поз. КП-17.5).

Доза інокуляту, що вноситься під час запуску реактора, за СОР, повинна становити 20÷25% від загального вмісту органічної речовини. Для ефективної неперервної роботи реактора вміст інокуляту може бути збільшено у 2-3 рази.

ТП 5. Відстоювання (рис.6.1)

Відстоювання збродженого залишку проводиться у анаеробному відстійнику (рис. 6.2, поз. В-19) протягом 2 год. Вологість ущільненої фракції становить 86 %.

Відстояна тверда фракція саоплинно надходить до каналізаційної насосної станції (рис. 6.2, поз. КНС-26) призначеної для збору мулу. Каналізаційна насосна станція обладнання системою контролю рівня в системі (рис. 6.2, поз. КП-26.1). Звідки за необхідності частина мулу повертається в метантенк.

ТП 6. Збір рідкої фракції після зброджування та стічної води з технологічного виробництва (рис.6.1)

Рідка фракція саоплинно надходить до каналізаційної насосної станції (рис. 6.2, поз. КНС-23). Ємність КНС обладнана контролем рівня рідини задля запобігання переливу (рис. 6.2, поз. КП-23.1).

ТП 7. Анаеробне зброджування (Друга стадія) (рис.6.1)

На другій стадії процесу переробки ПСБ з отриманням біогазу відбувається неперервне очищення рідкої фракції після першої стадії зброджування, конденсату, фільтрату та стічної технологічної води. Значення рН рідини знаходиться в межах раціональних значень для процесу метаногенезу. Значення ХСК коливається в межах 3-4 г $O_2/дм^3$. Як реактор для другої стадії одержання біогазу при переробці ПСБ пропонується використовувати UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) реактор (рис. 6.2, поз. UASB-15). У реактор стічна вода з накопичувача (рис.6.2, поз. КНС-23) подається знизу за допомогою насосного обладнання (рис.6.2, поз. Н-22) через розподільчі пристрої, що розташовані на дні реактора, та проходить вгору з висхідним потоком через шар анаеробного гранульованого мулу [142]. Шар анаеробного гранульованого мулу внизу реактора більш щільний. Швидкість

руху води в UASB-реакторі – 0,5-2 м/год. Завдяки руху рідини і бульбашок газу, що утворюються, забезпечується перемішування усередині шару мулу, що сприяє перебігу процесу.

Підтримання раціональної температури, $40 \pm 1^{\circ} \text{C}$, відбувається за рахунок постійного введення теплоносія з стадії ТП 12 (рис. 6.1) у змішувик яким обладнано реактор (рис. 6.2, поз. UASB-15), після охолодження теплоносіїв надходить знову на ТП 11 (рис. 6.1).

Під дією висхідного потоку води легші частинки і неагреговані бактерії вимиваються, а агрегати залишаються і таким чином відбувається автоселекція гранул. Особливу роль у формуванні і функціонуванні таких гранул виконують метаногенні бактерії *Methanosaeta concilii* (*Methanothrix soehngenii*), а також *Methanosarcina spp.* Бактерії *Methanosaeta* утворюють щільні хворосто- і клубкоподібні структури. Завдяки цьому формуються агрегати у вигляді щільних гранул розміром 1-5 мм, що легко осідають [145].

Біогаз, що утворюється, надходить до газгольдеру-перекриття яке знаходиться у верхній частині UASB (рис. 6.2, поз. UASB-15). На другій стадії контролюється температура, рН середовища, ХСК, тиск в газгольдері перекритті та проводиться автоматичний відбір проб для мікробіологічного контролю (рис. 6.2, поз. КП-15.1-КП-15.5). Очищення рідкої фракції відбувається до досягнення значень за ХСК, за яких можливо проводити процес доочищення за стандартною технологією в аеробних умовах.

Після виходу з реактора рідина подається на аеробне біологічне доочищення до ПВ 13 рис. 6.1.

ТП 8. Відстоювання (рис.6.1)

Відстоювання збродженого залишку проводиться у радіальному відстійнику (рис. 6.2, поз. В-18) протягом 2 год. Вологість ущільненої фракції становить 92 %.

Відстояна тверда фракція самоплинно надходить до каналізаційної насосної станції (рис. 6.2, поз. КНС-26) призначеної для збору мулу.

Каналізаційна насосна станція обладнання системою контролю рівня в системі (рис. 6.2, поз. КП-26.1).

Рідка фракція надходить на стадію аеробного доочищення стічної води за стандартною технологією.

ТП 9. Очищення та зберігання біогазу для його когенерації (рис. 6.1)

Для збору біогазу з реакторів (рис. 6.2, поз UASB-15, М-17) встановлено газгольдини-перекриття, які розташовані у верхній частині. Газгольдини герметично кріпляться до горловини реакторів. У газгольдинах змонтовані пристрої для автоматичного зниження тиску і для сигналізації про підвищення тиску газу в метантенку на 0,2 кПа запроєктованої величини. Пристрій для автоматичного зниження тиску забезпечує викид газу в атмосферу при підвищенні тиску на 0,2 кПа.

Тиск газу в газгольдині переkritті складає 3-3,5 кПа. При підвищенні тиску вище заявленої величини, передбачено автоматичний викид надлишку біогазу в атмосферу. Відведення біогазу здійснюється за допомогою надлишкового тиску, який створюється подачею повітря компресором (рис. 6.2, поз П-9) зі стадії ДР 3 (рис.6.1) в об'єм газгольдини.

Використання сирого біогазу призводить до швидкого руйнування устаткування, наприклад, корозії, тому перед акумулюванням в газгольдинах біогаз повинен бути очищеним від вологи та H_2S . На даній стадії відбувається очищення біогазу, що утворюється в метантенку (рис.6.2, поз М-17) та UASB-реакторі (рис.6.2, поз UASB-15), з його підготовкою до використання як палива у когенераційних установках. Очищений біогаз можна використовувати в двигунах, нагрівачах та когенераціях високої продуктивності.

ТП 9.1. Видалення з біогазу вологи (рис. 6.1)

Для видалення надлишкової вологи з біогазу прокладають спеціальну газову мережу у вигляді змієвика. Газова мережа (рис. 6.2, поз Кд-14) із сталевих труб на зварці з посиленою і протикорозійною ізоляцією укладена нижче глибини промерзання (не менше 0,9 м).

Біогаз, що надходить з газгольдера, проходить через систему труб змійовика для видалення вологи (рис. 6.2, поз Кд-14) за рахунок різниці температур між трубопроводом та біогазом. Вода, що конденсується на стінках труб, надходить до каналізаційної станції (рис. 6.2, поз. КНС-23) і направляється на стадію анаеробного очищення рідкої фракції ТП 7 (рис. 6.2, поз UASB-15). Система трубопроводу повинна бути нахилена під кутом 2-4°, для надходження сконденсованої рідини до каналізаційної станції.

ТП 9.2. Очищення від сірководню (рис. 6.1)

Очищення біогазу від сірководню здійснюється за стандартною технологією [162] за використання спеціального фільтру (рис. 6.2, поз. Фз-13).

ТП 10. Зберігання біогазу у газгольдерах (рис. 6.1)

Біогаз, отриманий внаслідок перебігу процесів метаногенезу на стадіях ТП 4.1, та ТП 7, після очищення на стадії ТП 9 подається до газгольдера (рис. 6.2, поз Г-11), який являє собою мішок з високоміцного матеріалу ПВХ (полівинілхлорид), стійкого до перепаду температур. Контроль тиску газу всередині газгольдера проводиться за рахунок манометра (рис. 6.2, поз КП 11.1) і не перевищує 0,5 МПа.

ТП 11. Одержання електроенергії та тепла з біогазу (рис.6.1).

Для одержання теплоносія та електроенергії здійснюють спалювання біогазу в блочній теплоелектростанції (рис. 6.2, поз. Кг-10). Утворений теплоносієм використовується для потреб виробництва на стадії ТП 7. Електроенергія подається в мережу та використовується у технологічному процесі як виробництва, так і переробки ПСБ. За правилами технічної безпеки біогаз, у випадку аварійної ситуації, може спалюватись на факелі (рис. 6.2, поз. Аф-6).

ПВ 12. Переробка відходів у процесі отримання біогазу (рис.6.1).

ПВ 12.1. Зневоднення збродженого залишку

Тверда переброджена фракція з анаеробних реакторів (рис. 6.2, поз UASB-15, М-17), подається до каналізаційної станції збору системи зневоднення (рис. 6.2, поз. КНС-26). Зі станції за допомогою

шнекового насосу (рис. 6.2, поз. Ш–25), подається на декантер для зневоднення (рис. 6.2, поз. Д-24). Осад, вологістю $65\pm 2\%$, вивозиться до місця його зберігання та використання. Рідка фракція після зброджування самоплинно надходить до каналізаційної насосної станції (рис. 6.2, поз. КНС-23).

ПВ 13 Аеробне доочищення стічної води (рис.6.1)

Після утилізації ПСБ в анаеробному реакторі (рис. 6.2, поз. UASB-15) до значень ХСК, які не перевищують $500 \text{ мг } \text{O}_2/\text{дм}^3$, рідка фракція, що утворилась після відстоювання розчину зі стадії ТП 7, надходить до блоку біологічного доочищення (рис. 6.2, поз. ББО-21). Очищення відбувається за стандартною технологією. Блок біологічного доочищення являє собою систему споруд з біологічною аеробною очисткою на основі циркуляційного очисного каналу звідки вода через переливний лоток надходить до горизонтального відстійника, а далі до системи муніципальної каналізаційної мережі або на скид до водойми. Повітря для аерації подається з стадії ДР 3 за допомогою повітродувки (рис. 6.2, поз. П-9).

Очищення рідкої фракції відбувається до досягнення ступеню очищення за ХСК та іншими хімічними та мікробіологічними показниками, які не перевищують нормативів прийому стічних вод місцевою каналізаційною системою або значень наведених в дозволі на спецоводокористування при скиді у водойму.

6.2 Вплив біодобрива, одержаного в процесі виробництва біогазу з ПСБ, на ріст с/г рослин

Для дослідження можливості використання твердої фракції після зброджування відходів спиртового виробництва як добрива використовували *Solanum lycopersicum* сорту «Балконне диво».

Досліджувались такі проби: чорнозем типовий з додаванням 15% добрива (по вазі ґрунту) – проба 1; чорнозем типовий з додаванням 30% добрива (по вазі ґрунту) – проба 2; чорнозем типовий без додавання добрива – проба 3.

Для порівняння впливу добрива на ріст та розвиток рослин використовували такі критерії:

1. початок сходження рослин;
2. зовнішній вигляд рослин (колір, товщина стебла, висота);
3. початок цвітіння;
4. кількість квіток.

Одержані дані наведено в табл. 6.1.

Таблиця 6.1

Порівняльна характеристика *Solanum lycopersicum*, вирощених на чорноземі типовому з додаванням та без додавання добрива

Критерій/ № проби		Проба 1	Проба 2	Проба 3
Початок сходження рослин, доба		6±1	6±1	9±2
Зовнішній вигляд рослин	колір	темно-зелений	зелений	салатовий
	товщина стебла, мм	12±2	10±2	7±1
	висота, см	49±2	63±3	40±2
Початок цвітіння, доба		40±1	42±2	50±2
Кількість квіток, од.		21±2	19±1	17±2

Як видно з табл. 6.1, додавання до ґрунту збродженого осаду після переробки барди сприяє швидшому проростанню та цвітінню рослин помідорів (в 1,7 рази та 1,25-1,35, відповідно). Рослини мають міцне м'ясисте стебло та гарний колір листя. Урожай зростає на 15-24%.

Для одержання максимального об'єму урожаю раціональною дозою добрива є 15% за вагою ґрунту (проба 1).

На рис.6.3 наведено фотографія рослин на 45-ту добу вирощування. Як видно з фотографії, рослини, які вирощуються на ґрунті з добривом, вже цвітуть, в той час як за використання звичайного чорнозему квітів на помідорах не спостерігається.

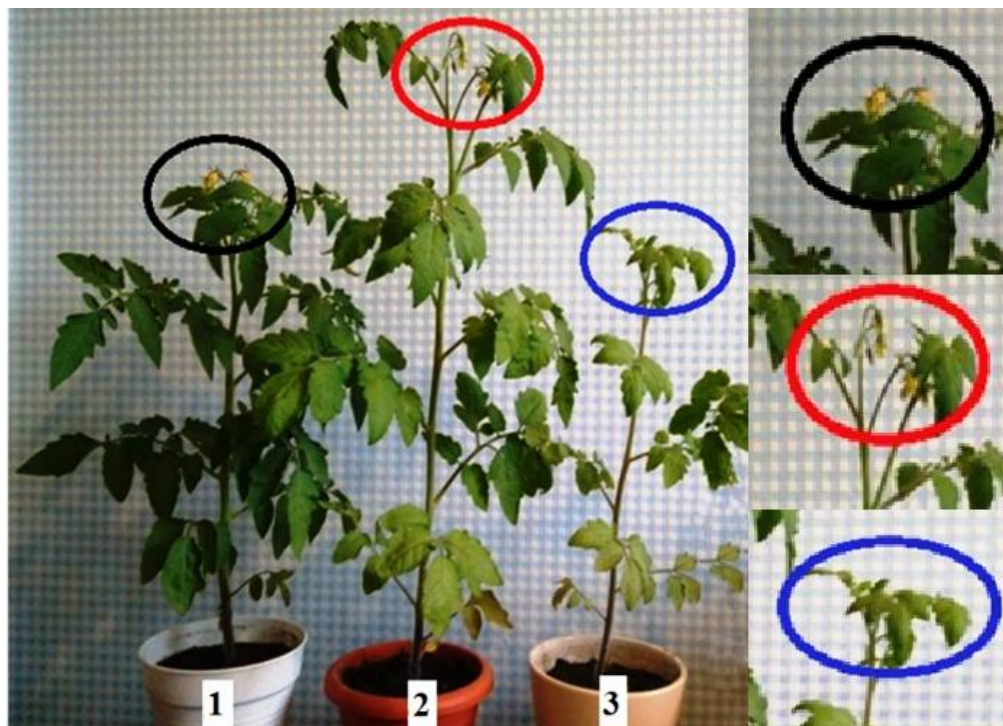


Рис.6.3 Рослини *Solánium lycopersicum* на 45-ту добу вирощування: 1 – чорнозем типовий з додаванням 15% добрива; 2 – чорнозем типовий з додаванням 30% добрива; 3 – чорнозем типовий.

Таким чином, анаеробна переробка післяспиртової барди дозволяє одержати не тільки біогаз, а й високоякісне добриво, що дозволяє підвищити фертильність помідор на 15-24 %. За використання зброженого органічного осаду в якості добрива можна пришвидшити ріст та дозрівання плодів в 1,5-2 рази. Використання біогазу в енергетичних цілях, а осаду для підвищення ефективності вирощування с/г рослин дає змогу підвищити рентабельність виробництва та знизити вартість продукції.

6.3 Економічний розрахунок собівартості біогазу, одержаного з ПСБ за запропонованою технологією

Детальний розрахунок техніко-економічних показників наведено в Додатку В. розрахунок зроблено без врахування прибутку, який можна

одержати при реалізації побічного продукту – добрива. Одержані дані – в табл.6.2.

Таблиця 6.2

Техніко-економічні показники одержання біогазу з ПСБ

Показник	Значення показників підприємства	
	Одиниця вимірювання	Значення
1. Річний випуск продукції: - біогазу - органічного добрива	м ³ /рік т/рік	1526194 40897
2. Капіталовкладення - усього; - на одиницю продукції;	грн. грн./м ³	54 300 000 35,58
3. Загальна собівартість продукту: - усього; - на одиницю продукції;	грн. грн./м ³	7 866 989 5,15
4. Ринкова вартість продукту;	грн./м ³	10,72
5. Відносний прибуток на одиницю продукції;	грн./м ³	5,58
6. Рентабельність продукту;	%	108
7. Строк повернень капіталовкладень;	років	1,92

Висновки до розділу 6

1. Для інтенсифікації анаеробної утилізації ПСБ та збільшення конверсії компонентів сировини в біогаз запропоновано двостадійну технологію процесу, яка включає основні технологічні стадії - анаеробне зброджування косубстратів ПСБ та посліду на першій стадії та анаеробне очищення води, що утворюється на цій стадії.

2. Розроблено технологічну та апаратурну схеми процесу переробки ПСБ з утворенням біогазу. Технологія передбачає одержання газоподібного енергоносія – біогазу, з якого при когенерації можна отримати електричну енергію та теплоносій. Порівняно з іншими, розроблена технологія дозволяє

здійснювати анаеробну переробку післяспиртової барди без внесення хімічних речовин для коригування рН та додаткових джерел живлення за рахунок використання пташиного посліду як ко-субстрату.

3. Встановлено, що за використання органічного добрива, одержаного в процесі анаеробної переробки ПСБ фертильність помідор підвищується на 15 - 24 %.

4. Розрахована собівартість 1 м³ біогазу складає 5,15 грн. без врахованої вартості реалізації добрива.

Публікації за результатами розділу

1. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Технологія одержання біогазу з післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2018**, 53 (2), с 70–77.

2. Golub, N. B.; Potapova, M. V. Technological solution of biogas output increasing at grain distillery spent wash fermentation. *Innov. Biosyst. Bioeng.* **2018**, 2 (3), pp 144–148.

3. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Технологія одержання біогазу із зернової післяспиртової барди. *Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)*, Тези Доповідей Сімнадцятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 24-25, 2018, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів; с 291–294.

ВИСНОВКИ

Одержані результати дозволяють вирішити важливу проблему утилізації післяспиртової барди з одночасним одержанням біогазу та добрива, що дозволяє підвищити рентабельність процесу та знизити негативний вплив на оточуюче середовище.

1. Для проведення процесу зброджування післяспиртової барди запропоновано використання посліду як косубстрату, що дозволяє встановити значення рН та співвідношення $C : N$, характерних для процесу метаногенезу. Визначено раціональне співвідношення косубстратів за СОР післяспиртова барда : послід для процесу ферментації барди 1 : 1,7. За таких умов вихід біогазу складає $265 \pm 17,1 \text{ см}^3/\text{г СОР}$ з вмістом метану $70 \pm 2\%$. При зниженні вмісту посліду за СОР менше ніж 1 : 1 відбувається закиснення середовища. Підвищення вмісту посліду по відношенню до післяспиртової барди 1 : 2,3 і вище призводить до зниження виходу біогазу внаслідок інгібування процесу іонами амонію.

2. Встановлено раціональне співвідношення за СОР інокуляту до субстрату 1 : 2, що дає можливість інтенсифікації процесу переробки сировини з високим виходом біогазу та ступенем розкладу органічної речовини в анаеробному процесі.

3. Експериментально визначено можливі центри грануляції анаеробного мулу (пивна дробина, сорбент на основі тальку) при очищенні води, що утворюється на першій стадії процесу утилізації ПСБ. Показано, що за використання гранульованого анаеробного мулу по відношенню до вільноплаваючого підвищується ефективність видалення ХСК на $12 \pm 1\%$, вихід біогазу на $23 \pm 2\%$, вміст метану на $8 \pm 1\%$.

4. Розроблено математичну модель продукування біогазу залежно від значення рН та об'єму заміщуваної частини субстрату на сиру ПСБ, яка є підґрунтям для створення системи управління процесом ферментації післяспиртової барди в залежності від змінних параметрів процесу.

5. Обґрунтовано та розроблено технологічну та апаратурну схеми технології конверсії відходів спиртового виробництва в енергоносії, яка дозволяє утилізувати зернову післяспиртову барду в повному обсязі, підвищити вихід біогазу та метану в ньому, одержати органічне добриво, та виключає використання хімічних речовин для регуляції рН та введення додаткових джерел живлення. Одержані наукові результати та розроблена технологія переробки ПСБ впроваджено у проектну документацію ТОВ «Про-Енерджі» та у навчальному процесі спеціальності 162 – біотехнології та біоінженерія, що підтверджено актами впровадження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Маляренко, В. А., Капцов, И. И., Жиганов, И. Г. Перспективы использования биоэнергетических технологий в Украине. *Интегрированные технологии и энергосбережение* **2005**, 2, с 22–28.
2. Желєзна, Т. А., Гелету́ха, Г. Г. Біоенергетика в Україні. *Зелена енергетика* **2004**, 4, с 11–13.
3. Гелету́ха, Г. Г., Железная, Т. А. Место биоэнергетики в проекте обновленной энергетической стратегии Украины до 2030 года. *Пром. Теплотехника* **2013**, 35(2), с 64–70.
4. Гелету́ха, Г. Г.; Кучерук, П. П.; Матвеев, Ю. Б. Перспективы виробництва та використання біогазу в Україні. Аналітична записка БАУ № 4 <http://www.uabio.org/img/files/docs/position-paper-uabio-4-ua.pdf> (дата звернення Січ 15, 2015).
5. Mao, C.; Feng, Y.; Wang, X.; Ren, G. ChemInform Abstract: Review on Research Achievements of Biogas from Anaerobic Digestion. *ChemInform* **2016**, 47.
6. Гелету́ха, Г. Г.; Кучерук, П. П.; Олейник, Е. Н.. Современное состояние и перспективы развития биоэнергетики в Украине. Аналитическая записка БАУ №9. <http://www.uabio.org/img/files/docs/position-paper-uabio-9-ru.pdf> (дата звернення Січ 16, 2015).
7. Енергетичний баланс України за 2012 рік. Експрес-випуск. №08/4-16/240. <http://www.uabio.org/img/files/docs/ukraine-energy-balance-2012.pdf> (дата звернення Квіт 04, 2016).
8. Гелету́ха, Г. Г., Кучерук, П. П., Матвеев, Ю. Б., Хо́даківська, Т. В. Перспективы виробництва біогазу в Україні. *Відновлювана енергетика* **2011**, 3, с 73–77.
9. Гельфанд, Е. Д. Производство биогаза – перспективное направление утилизации послеспиртовой барды. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2012**, 4, с 24–25.

10. Бухкало, С. И. Анализ возможности реализации утилизации спиртовой барды. *Вестник НТУ "ХПИ"* **2012**, 39, с 7.
11. Рябов, Г. К. Система безотходной переработки послеспиртовой барды. *Инновации: Исследования и разработки* **2003**, 6.
12. Carrilho, E., Labuto, G. and Kamogawa, M. Destination of Vinasse, a Residue From Alcohol Industry. *Environmental Materials and Waste* **2016**, pp 21–43.
13. Mutton, M., Rossetto, R., Mutton, M. Agricultural use of stillage. *Sugarcane bioethanol – R&D for Productivity and Sustainability*, 1; Blucher: Brazil, 2010; pp 423–440.
14. Chowdhary, P., Raj, A., Bharagava, R. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. *Chemosphere* **2018**, 194, pp 229–246.
15. Janke, L., Leite, A., Batista, K., Silva, W., Nikolausz, M., Nelles, M., Stinner, W. Enhancing biogas production from vinasse in sugarcane biorefineries: Effects of urea and trace elements supplementation on process performance and stability. *Bioresource Technology* **2016**, 217, pp10–20.
16. Syaichurrozi, I., Budiyono, Sumardiono, S. Predicting kinetic model of biogas production and biodegradability organic materials: Biogas production from vinasse at variation of COD/N ratio. *Bioresource Technology* **2013**, 149, pp 390–397.
17. Prakash, N. B., Sockan, V., Raju, V. S. Anaerobic Digestion of Distillery Spent Wash. *ARPN Journal of Science and Technology* **2014**, 4(3), pp 134–140.
18. Silva, C., Abud, A. Anaerobic biodigestion of sugarcane vinasse under mesophilic conditions using manure as inoculum. *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* **2016**, 11(4), p 763.
19. Moraes, B., Triolo, J., Lecona, V., Zaiat, M., Sommer, S. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. *Bioresource Technology* **2015**, 190, pp 227–234.

20. Westerholm, M., Hansson, M., Schnürer, A. Improved biogas production from whole stillage by co-digestion with cattle manure. *Bioresource Technology* **2012**, 114, pp 314–319.
21. Іщенко, Ю. Б. Аналіз виробництва продукції птахівництва в Україні і прогнози до 2020 року. *Інформація* **2014**, 4(137), с 4–8.
22. Wilkie, A., Riedesel, K., Owens, J. Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy* **2000**, 19(2), pp 63–102.
23. Pant, D., Adholeya, A. Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology* **2007**, 98(12), pp 2321–2334.
24. Hutnan, M., Hornak, M., Bodík, I., Hlavacka, V. Anaerobic Treatment of Wheat Stillage. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2003**, 17(3), pp 233–241.
25. Kaparaju, P., Serrano, M., Angelidaki, I. Optimization of biogas production from wheat straw stillage in UASB reactor. *Applied Energy* **2010**, 87(12), pp 3779–3783.
26. Мартусенко, І. В., Погрішук, Б. В. *Регіональна економіка: Підручник*; Крок: Тернопіль, 2015; с 626.
27. Afdc.energy.gov. Alternative Fuels Data Center: Maps and Data - Global Ethanol Production. <https://www.afdc.energy.gov/data/10331> (дата звернення Лип 11, 2018).
28. Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. и др. *Технология спирта*; Колос, «Колос-Пресс»: Москва, 2002, с 465.
29. Кузнецов, И. Н., Ручай, Н. С. Получение белковосодержащей кормовой добавки при комплексной переработке послеспиртовой барды. *Наше сельское хозяйство: журнал настоящего хозяина* **2012**, 11, с 68–72.
30. Андросов, А. Л., Елизаров, И. А., Третьяков, А. А. Промышленные технологии переработки послеспиртовой барды. *Вестник Тамбовского государственного технического университета* **2010**, 16(4), с 954–953.
31. Дыганова, Р. Я., Беяева, Ю. С. Разработка методики выбора технологий переработки отходов спиртовой промышленности как инструмента

екологического менеджмента. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук* **2014**, 4(2), с 1728–1736.

32. Кузнецов, И. Н. и Ручай, Н. С. Анализ мирового опыта в технологии переработки послеспиртовой барды. *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология* **2010**, 1(4), с 294–301.

33. Хижняк, М. І., Цьонь, Н. І. Спиртова барда як цінна кормова добавка й органічне добриво у сільському господарстві. *Рибогосподарська наука України* **2010**, 2, с 122–130.

34. Siles, J., García-García, I., Martín, A., Martín, M. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 188(1-3), pp 247–253.

35. Мандреа, А. Г. Спиртовая барда. Технология утилизации. *Пищевая промышленность* **2004**, 3, с 54–55.

36. Ukrspirt.com. (2017). *Про підприємство. Державне підприємство спиртової та лікєро-горілкової промисловості "Укрспирт"*. http://www.ukrspirt.com/cms/about_company.html (дата звернення Трав 21 2018).

37. Новиков, В. Б., Зверев, С. В. Барда в законе. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2007**, 2, с 20–23.

38. España-Gamboa, E., Mijangos-Cortes, J., Barahona-Perez, L., Dominguez-Maldonado, J., Hernández-Zarate, G., Alzate-Gaviria, L. Vinasses: characterization and treatments. *Waste Management & Research* **2011**, 29(12), pp 1235–1250.

39. Hillel, D., J.H. Hatfield, D.S. Powlson, C. Rosenzweig, K.M. Scow, M.J. Singer, and D.L. Sparks (Eds.). *Encyclopedia of soils in the environment*; Elsevier/Academic Press: Oxford, UK, 2005.

40. Chidankumar, C. S., Chandraju, S., Nagendraswamy, R. Impact of Distillery Spent wash Irrigation on the Yields of Top Vegetables (Creepers). *World Applied Sciences Journal* **2009**, 6(9), pp 1270–1273.

41. Bhavan, P., Nager, E. A. *Management of distillery wastewater*; M/s. Vinayak Press: Delhi, 2001.
42. Carioca, J., Arora, H., Khan, A. Technological and socio-economic aspects of cassava-based autonomous minidistilleries in Brazil. *Biomass* **1981**, 1(2), pp 99–114.
43. Антипов, С. Т., Журавлев, А. В. Послеспиртовая зерновая барда. Технология переработки. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2005**, 4, с 9–11.
44. Гельфанд, Е. Д. Утилизация послеспиртовой барды. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2008**, 1, с 34–35.
45. Алексанян, И. Ю., Максименко, Ю. А. Исследование процесса сушки при утилизации отходов спиртового и пивного производств. *Изв. вузов. Пищ. Технология* **2004**, 4, с 59–62.
46. Брык, М. Т., Голубев, В. Н., Чагаровский, А. П. *Мембранная технология в пищевой промышленности*; Урожай: Киев, 1991.
47. Видякин, М. Н., Лазарева, Ю. Н. Технология утилизации спиртовой барды с использованием баромембранных процессов. *Хранение и переработка сельхозсырья* **2007**, 6, с 53–58.
48. Кузнецов, И. Комплексная микробиологическая переработка послеспиртовой барды с получением белоксодержащего кормового продукта. Диссертация канд. техн. наук, Белорусский государственный технологический университет, Минск, 2013.
49. Singh, A., Bajar, S., Bishnoi, N., Singh, N. Laccase production by *Aspergillus heteromorphus* using distillery spent wash and lignocellulosic biomass. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, 176(1-3), pp 1079–1082.
50. Кузнецов, Е. В., Щеколдин, Ю. А. (2009). Способ утилизации отходов спиртового производства для сельскохозяйственных целей и система для его осуществления. Патент РФ 2371426, Окт 27, 2009

51. Гельфанд, Е. Д. Производство биогаза – перспективное направление утилизации послеспиртовой барды. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2012**, 4, с 24–25.
52. Гладченко, М. А., Скляр, В. И., Калюжный, С. В., Щербаков, С. С. Обзор современного состояния анаэробной очистки сточных вод бродильных производств. *Производство спирта и ликероводочных изделий* **2002**, 1, с 22–23.
53. van Haandel, A. and Cavalcanti Catunda, P. Profitability Increase of Alcohol Distilleries by the Rational Use of Byproducts. *Water Science and Technology* **1994**, 29(8), pp 117–124.
54. Голуб, Н. Б., Потапова, М. В. Сучасні методи переробки та утилізації зернової післяспиртової барди. *Innov Biosyst Bioeng* **2018**, 2(2), с 125–134.
55. Krzywonos, M., Cibis, E., Miśkiewicz, T., Ryznar-Luty, A. Utilization and biodegradation of starch stillage (distillery wastewater). *Electronic Journal of Biotechnology* **2009**, 12(1), pp 1–12.
56. Smith, R. E., Fargey, T. R. Studies on the biological stabilization of thin stillage. I. Aerobic fermentation. *Canadian Journal of Microbiology* **1965**, 11(3), pp 561–571.
57. Bezuneh, T. The Role of Microorganisms in Distillery Wastewater Treatment: A Review. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* **2016**, 07(06).
58. Krzywonos, M., Cibis, E., Ryznar-Luty, A., Miśkiewicz, T., Borowiak, D. Aerobic biodegradation of wheat stillage (distillery wastewater) at an elevated temperature – Effect of solids separation. *Biochemical Engineering Journal* **2010**, 49(1), pp 1–6.
59. Cibis, E., Krzywonos, M., Miśkiewicz, T. Aerobic biodegradation of potato slops under moderate thermophilic conditions: Effect of pollution. *Bioresource Technology* **2006**, 97(4), pp 679–685.
60. Krzywonos, M., Cibis, E., Miśkiewicz, T., Kent, C. Effect of temperature on the efficiency of the thermo- and mesophilic aerobic batch

biodegradation of high-strength distillery wastewater (potato stillage). *Bioresource Technology* **2008**, 99(16), pp 7816–7824.

61. Lutoslawski, K., Ryznar-Luty, A., Cibis, E., Krzywonos, M., Miskiewicz, T. Biodegradation of beet molasses vinasse by a mixed culture of micro organisms: Effect of aeration conditions and pH control. *Journal of Environmental Sciences* **2011**, 23(11), pp 1823–1830.

62. Mise, S., Saranadgoudar, R., Lamkhade, R. Treatment of distillery spent wash by anaerobic digestion process. *International Journal of Research in Engineering and Technology* **2013**, 02(13), pp 310–313.

63. Acharya, B., Mohana, S., Madamwar, D. Anaerobic treatment of distillery spent wash – A study on upflow anaerobic fixed film bioreactor. *Bioresource Technology* **2008**, 99(11), pp 4621–4626.

64. Henze, M., Harremoës, P. Anaerobic Treatment of Wastewater in Fixed Film Reactors – A Literature Review. *Water Science and Technology* **1983**, 15(8-9), pp 1–101.

65. Mohana, S., Acharya, B., Madamwar, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 163(1), pp 12–25.

66. Lalov, I. Improvement of biogas production from vinasse via covalently immobilized methanogens. *Bioresource Technology* **2001**, 79(1), pp 83–85.

67. Pérez-García, M., Romero-García, L., Rodríguez-Cano, R., Sales-Márquez, D. Effect of the pH influent conditions in fixed-film reactors for anaerobic thermophilic treatment of wine-distillery wastewater. *Water Science and Technology* **2005**, 51(1), pp 183–189.

68. Van Lear, JB, Tilche, A, Aring, BK, Makari, N, Molletta, R., Dohahos, M, Paul, LVH, Lens, P, Verstraet, W. New perspectives in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol* **2001**, 43(1), pp 1–18.

69. Руда, М. В., Лук'янчук, Н. Г. Екологічні шляхи використання відходів ДП "Немирівський спиртозавод". *Науковий вісник НЛТУ України*, **2011**, 21.4, с 131–135.

70. Siles, J., García-García, I., Martín, A., Martín, M. Integrated ozonation and biomethanization treatments of vinasse derived from ethanol manufacturing. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, 188(1-3), pp 247–253.
71. Lafi, W., Al-Qodah, Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* **2006**, 137(1), pp 489–497.
72. Malato, S., Blanco, J., Fernández-Alba, A., Agüera, A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere* **2000**, 40(4), pp 403–409.
73. Martín, M., Raposo, F., Borja, R., Martín, A. Kinetic study of the anaerobic digestion of vinasse pretreated with ozone, ozone plus ultraviolet light, and ozone plus ultraviolet light in the presence of titanium dioxide. *Process Biochemistry* **2002**, 37(7), pp 699–706.
74. Кузнецов, И. Н., Ручай, Н. С., Лембович, А. И., Сазановец, М. А. Изменение состава послеспиртовой барды при анаэробной и ферментативной обработке. *Труды БГТУ. Сер. 4, Химия, технология органических веществ и биотехнология* **2011**, 19, с 185–189.
75. Harada, H., Uemura, S., Chen, A., Jayadevan, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology* **1996**, 55(3), pp 215–221.
76. Inanc, B., Ciner, F., Ozturk, I. Colour removal from fermentation industry effluents. *Water Science and Technology* **1999**, 40(1), pp 334–338.
77. Dague, R. R. Application of digestion theory of digestion control. *J. Wat. Pollut. Control Fed* **1968**, 40(12), pp 2021–2132.
78. Satyawali, Y., Balakrishnan, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. *Journal of Environmental Management* **2008**, 86(3), pp 481–497.
79. Moletta, R. Winery and distillery wastewater treatment by anaerobic digestion. *Water Science and Technology* **2005**, 51(1), pp 137–144.

80. Billore, S., Singh, N., Ram, H., Sharma, J., Singh, V., Nelson, R., Dass, P. Treatment of a molasses based distillery effluent in a constructed wetland in central India. *Water Science and Technology* **2001**, 44(11-12), pp 441–448.
81. Дыганова, Р. Я., Беляева, Ю. С. Экспериментальное определение оптимального состава комплексного субстрата для анаэробного сбраживания в спиртовой промышленности. *Известия Самарского научного центра Российской академии наук* **2014**, 16(1(6)), с 1737–1740.
82. Hutňan, M., Horňák, M., Hlavačka, V. Anaerobic Treatment of Wheat Stillage. *Chem. Biochem. Eng. Q* **2003**, 17(3), pp 233–241.
83. Prakash, N. B., Sockan, V., Raju V. S. Anaerobic Digestion of Distillery Spent Wash. *Journal of Science and Technology* **2014**, 4(3), pp 134–140.
84. Venkatasamy, G., Aruna, S. Treatment of Distillery Spent wash in Upflow Anaerobic Contact Filter. *Indian journal of applied research* **2013**, 3(7), pp 199–200.
85. Deshmukh, D. Manurial Value and Pollution Abatement of Effluent and Sludge from Biogas Digester Run on Ipomoe Weed and Distillery Waste. *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology* **2014**, 8(9), pp 61–64.
86. Laskri, N., Nedjah, N. Comparative Study for Biogas Production from Different Wastes. *International Journal of Bio-Science and Bio-Technology* **2015**, 7(4), pp 39–46.
87. Babel, S., Sae-Tang, J., Pecharaply, A. Anaerobic co-digestion of sewage and brewery sludge for biogas production and land application. *International Journal of Environmental Science & Technology* **2008**, 6(1), pp 131–140.
88. Biomass.kiev.ua. (2013). Обращение с отходами агропромышленного комплекса: возможности для Украины. <http://biomass.kiev.ua/images/library/info-materials/waste-of-agrocomplex-2013.pdf> (дата звернення Бер 14, 2016).
89. Степанов, Д. В., Ткаченко, С. Й., Ранський, А. П. Оцінка можливостей отримання енергоносіїв з органічних відходів з урахуванням

техногенного навантаження на навколишнє середовище. *Наукові праці ВНТУ* **2012**, 1, с 1–7.

90. Куріс, Ю. В., Ткаченко, С. І., Семененко Н. В. Способи утилізації біогазу. *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит* **2010**, 7(77), с 20–30.

91. Мельник, В. А., Ивко, И. И. Птичий помет: пути решения проблемы. *Ефективне птахівництво* **2006**, 1, с 29–37.

92. Goodwin, J., Stuart, J. Anaerobic digestion of malt whisky distillery pot ale using upflow anaerobic sludge blanket reactors. *Bioresource Technology* **1994**, 49(1), pp 75–81.

93. Khandegar, V., Saroh, A. Treatment of Distillery Spentwash by Electrocoagulation. *Journal of Clean Energy Technologies* **2014**, pp 244–247.

94. Майстренко, А. Ю., Курис, Ю. В., Ярмош, В. В., Ольшанський, С. Н., Литвишков, И. В. Общая характеристика метаногенеза и обоснование технологических схем получения биогаза. *Энергетика и электрификация* **2009**, 3, с 52–60.

95. Popescu, C., Jurcoane S. Evaluation of biogas potential of some organic substrates from agriculture and food industry and co-digestion in large scale biogas plant. *Romanian Biotechnological Letter* **2015**, 20(4), pp 10648–10655.

96. Lalak, J., Kasprzycka, A., Paprota, E., Tys, J., Murat, A. Development of optimum substrate compositions in the methane fermentation process. *International Agrophysics* **2015**, 29, pp 313–321.

97. Майстренко, О. Ю., Куріс, Ю. В., Калінцева, Ю. С. Методи та технології анаеробної переробки тваринницької біомаси. *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит* **2010**, 2(72), с 29–36.

98. Эдер, Б. и Шульц, Х. (2011). *Биогазовые установки. Практическое пособие*. [online] Zorg Biogas, 2011; pp 1 – 268. http://zorgbiogas.ru/upload/pdf/Biogas_plants_Practics.pdf (дата звернення Вер 21, 2016).

99. Салюк, А.І., Жадан, С.О., Шаповалов, Є.Б. Виробництво біогазу з курячого посліду та його оптимізація. *Харчова промисловість* **2012**, 13, с 81–85.

100. Голуб, Н. Б., Потапова, М. В. Вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2017**, 49(2), с 90–97.
101. Navickas, K., Venslauskas, K., Petrauskas, A., Zuperka, V. Influence of temperature variation on biogas yield from industrial wastes and energy plants. *Engineering for rural development* **2013**, pp. 405–410.
102. Dobre, P., Nicolae, F., Matei, F. Main factors affecting biogas production – an overview. *Romanian Biotechnological Letters* **2014**, 19(3), pp 9283–9296.
103. De Vrieze, J., Saunders, A., He, Y., Fang, J., Nielsen, P., Verstraete, W., Boon, N. Ammonia and temperature determine potential clustering in the anaerobic digestion microbiome. *Water Research* **2015**, 75, pp 312–323.
104. Ратушняк, Г. С., Джеджула, В. В., Анохіна, К. В. *Енергозберігаючі відновлювальні джерела теплопостачання: навчальний посібник*; ВНТУ: Вінниця, 2010; с 170.
105. Баадер, В., Доне, Е., Бренндерфер, М. *Биогаз: теория и практика*; Колос: Москва, 1982; с 148.
106. Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. *Biogas handbook*. [online] University of Southern Denmark Esbjerg: Denmark, 2008; pp 10 – 120. <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf> (дата звернення Лют 15, 2018).
107. Гюнтер, Л. И., Гольдфарб, Л. Л. *Метантенки*; Стройиздат Москва, 1991; с 128.
108. Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* **2008**, 99(10), pp 4044–4064.
109. Amha, Y., Anwar, M., Brower, A., Jacobsen, C., Stadler, L., Webster, T., Smith, A. Inhibition of anaerobic digestion processes: Applications of molecular tools. *Bioresource Technology* **2018**, 247, pp 999–1014.
110. Pham, C., Vu, C., Sommer, S., Bruun, S. Factors Affecting Process Temperature and Biogas Production in Small-scale Rural Biogas Digesters in Winter

in Northern Vietnam. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences* **2014**, 27(7), pp 1050–1056.

111. Tanimu, M. I., Tinia, I. M. Ghazi, Harun, R. M., Idris, A. Effect of Carbon to Nitrogen Ratio of Food Waste on Biogas Methane Production in a Batch Mesophilic Anaerobic Digester. *Management and Technology* **2014**, 5(2), pp 116–119.

112. Hulshoff Pol, L., de Castro Lopes, S., Lettinga, G., Lens, P. Anaerobic sludge granulation. *Water Research* **2004**, 38(6), pp1376–1389.

113. Иономер лабораторный И-160МИ. Руководство по эксплуатации; ООО «Измерительная техника»: Москва, 2007; с 69.

114. КНД 211.1.4.021–95 «Визначення хімічного споживання кисню (ХСК) в поверхневих і стічних водах»; Український науковий центр охорони вод: Київ, 1995.

115. Лейбниц, Э., Штруппе, Х. Г. *Руководство по газовой хроматографии. Часть I*; Мир: Москва, 1988.

116. Ghaly, A., MacDonald, K. Drying of poultry manure for use as animal feed. *American Journal of Agricultural and Biological Sciences* **2012**, 7(3), pp 239–254.

117. Хоулт, Дж., Криг, Н., Смит, П., Стейли, Дж., Уилльямс, С. *Определитель бактерий Берджи*. В 2 т.; Мир: Москва, 1997; 2; с 368.

118. Ковальчук, В. А. *Очистка стічних вод*; ВАТ «Рівненська друкарня»: Рівне, 2002; с 622.

119. Агеев, Л. М., Корольков, С. И. *Химико-технический контроль и учет гидролизного и сульфитно-спиртового производства*; Гослесбумиздат: Москва-Ленинград, 1953; с 406.

120. Лурье, Ю. Ю. *Аналитическая химия промышленных сточных вод*; Химия: Москва, 1984; с 448.

121. РД 52.24.420-2006 Биохимическое потребление кислорода в водах. Методика выполнения измерения скляночным методом; Росгидромет: Ростов-на-Дону, 2006; с 26.

122. РД 52.24.481-2007. Массовая концентрация общего азота в водах. Методика выполнения измерений УФ-спектрофотометрическим методом после окисления персульфатом калия. Росгидромет, ГУ Гидрохимический институт: Ростов-на-Дону, 2007.
123. Efficient Management of Wastewater, its Treatment and Reuse in the Mediterranean Countries, Lessons https://cgi.tu-harburg.de/~awwwweb/wbt/emwater/lessons/lesson_a1/lm_pg_1068.html (дата звернения Бер 12, 2017).
124. Биологический микроскоп исследовательского класса XSP-139TP. Инструкция пользователя.
125. Seadi, Al T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. *Biogas handbook*; University of Southern Denmark Esbjerg: Denmark, 2008; pp 126.
126. Appels, L., Lauwers, J., Degreè, J., Helsen, L., Lievens, B., Willems, K., Van Impe, J., Dewil, R. Anaerobic digestion in global bio-energy production: Potential and research challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, 15(9), pp 4295–4301.
127. Lauwers, J., Appels, L., Thompson, I., Degreè, J., Van Impe, J., Dewil, R. Mathematical modelling of anaerobic digestion of biomass and waste: Power and limitations. *Progress in Energy and Combustion Science* **2013**, 39(4), pp 383–402.
128. Lyberatos G., Skiadas I.V. Modeling of Anaerobic Digestion - A Review. *Global NEST Journal* **2013**, 1(2), pp 63–76
129. Andrews, J. F. Dynamic model of the anaerobic digestion model. *Journal of the Sanitary Engineering Division* **1969**, 95(1), pp 95–116.
130. Echiegu, E. Kinetic Models for Anaerobic Fermentation Processes-A Review. *American Journal of Biochemistry and Biotechnology* **2015**, 11(3), pp 132–148.
131. O'Rourke, J. T. Kinetics of anaerobic treatment at reduced temperatures. Ph.D, Stanford University, Stanford, 1968.

132. Eastman, J. A., Ferguson, J. F. Solubilization of particulate organic carbon during the acid phase of anaerobic digestion. *Journal WPCF* **1981**, 53, pp 352–366.
133. D. T. Hill. A Comprehensive Dynamic Model for Animal Waste Methanogenesis. *Transactions of the ASAE* **1982**, 25(5), pp 1374–1380.
134. Hill, D. Simplified monod kinetics of methane fermentation of animal wastes. *Agricultural Wastes* **1983**, 5(1), pp 1–16.
135. Safley, L., Westerman, P. Low-temperature digestion of dairy and swine manure. *Bioresource Technology* **1994**, 47(2), pp 165–171.
136. Toprak, H. Temperature and organic loading dependency of methane and carbon dioxide emission rates of a full-scale anaerobic waste stabilization pond. *Water Research* **1995**, 29(4), pp 1111–1119.
137. Vartak, D., Engler, C., Ricke, S., McFarland, M. Low temperature anaerobic digestion response to organic loading rate and bioaugmentation. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **1999**, 34(3), pp 567–583.
138. Gerber, M., Span, R. An analysis of available mathematical models for anaerobic digestion of organic substances for production of biogas, In *International Gas Research Conference*, Proceedings of the International gas union research conference, Paris, 2008; Currans Associates, Inc.: Red Hook, NY, 2008; pp 1294–1323.
139. Ружинская, Л. И., Фоменкова, А. А. Математическое моделирование процессов анаэробного сбраживания органического субстрата. Обзор. *Scientific Journal «ScienceRise»* **2014**, 4/2(4), с 63–69.
140. Bernard, O., Hadj-Sadok, Z. Dynamical model development and parameter identification for an anaerobic. *Biotechnology and bioengineering* **2001**, 75(4), pp 424–438.
141. McHugh, S., O'Reilly, C., Mahony, T., Colleran, E., O'Flaherty, V. Anaerobic Granular Sludge Bioreactor Technology. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **2003**, 2(2-4), pp 225–245.

142. Колесников, В., Вильсон, Е. *Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях*; Юг: Ростов-на-Дону, 2005; с 212.
143. Hulshoff Pol, L., de Castro Lopes, S., Lettinga, G., Lens, P. Anaerobic sludge granulation. *Water Research* **2004**, 38(6), pp 1376–1389.
144. Schmidt, J., Ahring, B. Granular sludge formation in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Biotechnology and Bioengineering* **2000**, 49(3), pp 229–246.
145. Lim, S., Kim, T. Applicability and trends of anaerobic granular sludge treatment processe. *Biomass and Bioenergy* **2014**, 60, pp 189–202.
146. Lamprecht, C. UASB granulation enhancement by microbial inoculum selection and process induction. PhD. Stellenbosch University, Stellenbosch, 2009.
147. Hulshoff Pol, L., de Zeeuw, W., Velzeboer, C., Lettinga, G. Granulation in UASB-Reactors. *Water Science and Technology* **1983**, 15(8-9), pp 291–304.
148. Liu, Y., Xu, H., Yang, S., Tay, J. Mechanisms and models for anaerobic granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor. *Water Research* **2003**, 37(3), pp 661–673.
149. Boonsawang P., Laeh S., Intrasingkha N. Enhancement of sludge granulation in anaerobic treatment of concentrated latex wastewater. *Songklanakarin Journal of Science and Technology (SJST)* **2008**, 30, pp 111–119.
150. Wu, W. Cultivation of anaerobic granular sludge in UASB reactors with aerobic activated sludge as seed. *Water Research* **1987**, 21(7), pp 789–799.
151. Singh, V., Narvi, S.S., Pandey, N.D. Influence of polymer addition on granulation in upflow anaerobic sludge blanket reactor: A review. *International Journal of Applied Environmental Sciences*, **2017** 12(8), pp 1561–1573.
152. Zhou, W. Effect of loading rate on the granulation process and granular activity in a bench scale UASB reactor. *Bioresource Technology* **2007**, 98(7), pp 1386–1392.

153. Jhung, J. K., Choi, E. A comparative study of UASB and anaerobic fixed film reactors with development of sludge granulation. *Water Research* **1995**, 29(1), pp 271–277.
154. Habeeb S. A. A review on granules initiation and development inside UASB Reactor and the main factors affecting granules formation process. *International Journal of Energy and Environment (IJEE)* **2011**, 2(2), pp 311–320.
155. van Lier, J., Rintala, J., Sanz Martin, J., Lettinga, G. Effect of Short-Term Temperature Increase on the Performance of a Mesophilic UASB Reactor. *Water Science and Technology* **1990**, 22(9), pp 183–190.
156. Syutsubo, K., Harada, H., Ohashi, A., Suzuki, H. An effective start-up of thermophilic UASB reactor by seeding mesophilically-grown granular sludge. *Water Science and Technology* **1997**, 36(6-7), pp 391–398.
157. Patel, G.B., Sprott. Genus I. Methanosaeta. *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*, 2; Springer Verlag: 2001; 1; pp 289–294.
158. Teo, K., Xu, H., Tay, J. Molecular Mechanism of Granulation. II: Proton Translocating Activity. *Journal of Environmental Engineering* **2000**, 126(5), pp 411–418.
159. Ahn, Y. Physicochemical and microbial aspects of anaerobic granular biopellets. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* **2000**, 35(9), pp 1617–1635.
160. Palns Sam-Soon, Loewenthal RE, Dold PL, Marais GvR. Hypothesis for pelletisation in the upflow anaerobic sludge bed reactor. *Water SA* **1987**, 13(2), pp 69–80.
161. van Loosdrecht, M., Zehnder, A. Energetics of bacterial adhesion. *Experientia* **1990**, 46(8), pp 817–822.
162. Thaveesri J. Granulation and sludge bed stability in upflow anaerobic sludge bed reactors in relation to surface thermodynamics. *Applied and Environmental Microbiology* **1995**, 61(10), pp 3681–3686.

163. Tay, J., Xu, H., Teo, K. Molecular Mechanism of Granulation. I: H+Translocation-Dehydration Theory. *Journal of Environmental Engineering* **2000**, *126*(5), pp 403–410.
164. Horikaw, M. S., Rossi, M. L., Gimenes, C. M. M., Costa, M. G. C., da Silva. Chemical absorption of H₂S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2004**, *21*(3), pp 415–422.

Додаток А

**Розрахунок собівартості одержання біогазу в процесі коферментації
післяспиртової барди та посліду**

А 1. Розрахунок річного виходу біогазу

Вихід біогазу з рік, враховуючи вміст в сухій органічній речовини в біомасі розраховується за формулою:

$$V_{BG} = (COP_{PCB} + COP_{II} + COP_{CB}) \cdot k \cdot \tau, \text{ м}^3 \quad (\text{A.1})$$

де V – річний вихід біогазу, м^3 ; τ – вихід біогазу з 1 кг органічної речовини: $265 \text{ дм}^3/\text{кг}$ COP (визначено експериментально див. розділ 3, табл. 3.6).; k – коефіцієнт зброджування органічної речовини (0,5).

Оскільки, з першого реактора рідка фракція подається на доочищення в анаеробному UASB-реакторі, то на цій стадії ми теж одержали біогаз, тому

$$V_{BG} = (COP_{PCB} + COP_{II} + COP_{CB} + COP_{UASB}) \cdot k \cdot \tau, \text{ м}^3 \quad (\text{A.2})$$

$COP_{PCB} = M_{PCBr} \cdot \rho$, кг; $COP_{II} = M_{IIr} \cdot \alpha$, кг; $COP_{CB} = M_{CBr} \cdot \beta$, кг, де M_{PCBr} , M_{IIr} , M_{CBr} – річна маса ПСБ, посліду та СВ відповідно ρ , α , β – кількість COP в кг ПСБ, посліду та СВ відповідно.

Звідси:

$$V_{BG} = \frac{(136800 \cdot 55,71 + 5700 \cdot 187,39 + 12000 \cdot 3,39 + 2788517)}{1000} \cdot 0,5 \cdot 265 = 1526194, \text{ м}^3 \quad (\text{A.3})$$

А 2. Розрахунок річного виходу органічного добрива

Річний вихід твердої фракції (добрива) визначається за формулою:

$$M_{Др} = M_C \frac{w_{p.ф.} - w_C}{w_{p.ф.} - w_D}, \text{ кг} \quad (\text{A.4})$$

де $M_{Др}$ – річна маса добрива, кг; M_C – річна кількість сировини, що йде на зброджування, кг; $w_{p.ф.}$ – вологість рідкої фракції, приймаємо 99 %; w_C – вологість біомаси, що завантажується, приймаємо 90 %; w_D – вологість добрива, приймаємо 65 %.

Звідси:

$$M_{Др} = 154500000 \frac{99-90}{99-65} = 40897000, \text{ кг} \quad (\text{A.5})$$

А 3. Розрахунок ефективного фонду робочого часу підприємства

Режим роботи підприємства – безперервний (підприємство працює 365 днів на рік протягом 24 годин на добу, двозмінний режим роботи).

Тому ефективний фонд робочого часу становить:

$$T_{\text{еф}} = 365 \cdot 24 = 8760, \text{ год/рік} \quad (\text{A.6})$$

А 4. Аналіз техніко-економічних показників

Основні техніко-економічні показники підрозділу представлені у табл.А.1.

Таблиця А.1

Техніко-економічні показники

Показник	Значення показників підприємства	
	Одиниця вимірювання	Значення
1. Річний випуск продукції:		
- біогазу	м ³ /рік	1526194
- органічного добрива	т/рік	40897

Продовження таблиці А.1

Показник	Значення показників підприємства	
	Одиниця вимірювання	Значення
2. Чисельність персоналу по списках	осіб	12
3. Середньорічний виробіток робітника;	м ³ /особу	127 182,8
4. Середньорічна зарплата на одного робітника	грн.	139 467
5. Капіталовкладення - усього; - на одиницю продукції;	грн. грн./м ³	54 300 000 35,58
6. Загальна собівартість продукту: - усього; - на одиницю продукції;	грн. грн./м ³	7 866 989 5,15
7. Ринкова вартість продукту;	грн./м ³	10,73
8. Відносний прибуток на одиницю продукції;	грн./м ³	5,58
9. Рентабельність продукту;	%	108
10. Строк повернень капіталовкладень;	років	1,92

А 5. Розрахунок витрат на будівництво нового підприємства

Вартість будівництва та пусконаладочних робіт нової біогазової установки розраховуємо за формулою:

$$K = \frac{Q_{\text{доб}}}{100} \cdot n = \frac{380}{100} \cdot 14,3 = 54,3, \text{ млн. грн.} \quad (\text{А.7})$$

де $Q_{\text{доб}}$ – добовий обсяг завантаження метантенка, м³; n – вартість будівництва та пусконаладочних робіт для БГУ з добовим обсягом завантаження метантенка 100 м³ (14,3 млн. грн.) [zorg].

А 6. Розрахунок вартості сировини

Розрахунок витрат сировини базується на нормах витрат, встановлених галузевими нормативами, стандартами та технологічними регламентами

підприємств, обраним технологічним рішенням. Результати розрахунків представлені в табл.А.2.

Таблиця А.2

Розрахунок вартості сировини

Сировина та матеріали, грн..		Витрати на рік		Витрати на одиницю продукції		
		Кількість, т	Сума, грн..	Кількість, т	Ціна, грн./м ³ (т)	Сума, грн..
Основна сировина:	ПСБ	136800	2617000	0,09	20	1,71
	Послід	5700	1026000	$3,7 \cdot 10^{-3}$	180	0,67
Разом:		142500	3643000	0,0937	-	2,38

А 7. Розрахунок вартості енергії на технологічні потреби

Заплановану до споживання кількість електроенергії розраховують за формулою:

$$E_{\phi} = \frac{M_n \cdot T_{ef} \cdot K_{зб}}{K_{поп}} \quad (A.8),$$

де, M_n – установлена максимальна потужність одиницю обладнання, кВт/год; T_{ef} – ефективний час роботи обладнання, год; $K_{зб}$ – коефіцієнт збільшення потужності обладнання; $K_{поп}$ – коефіцієнт попиту на електроенергію.

Розраховані величини для різного обладнання внесено до табл.А.3

Вартість спожитої енергії розраховують за формулою:

$$T_e = E \cdot C = 236817,3 \cdot 1,707 = 404247,13, \text{ грн} \quad (A.9),$$

де C – ринкова вартість електроенергії для підприємств.

Розрахунок вартості енергії на технологічні потреби приведені у табл.А.4.

Таблиця А.3

Розрахунок потреби в електроенергії на технологічні потреби

Обладнання	Потужність, кВт	Кількість, од	Коефіцієнт попиту	Загальна потужність обладнання, кВт	Коефіцієнт збільшення потужності	Ефективний час роботи, год/рік	Загальні витрати електроенергії, кВт/рік
Основне обладнання							
Метантенк	3	1	0,9	3	1,1	8541	31317
UASB - реактор	3	1	0,9	3	1,1	8541	31317
Змішувач	0,8	1	0,9	0,8	1,1	6	5,9
Декантер	1,2	1	0,9	1,2	1,1	1540	2258,7
Газгольдер	0,3	2	0,9	0,6	1,1	8612	6315,5
КНС	4	2	0,9	8	1,1	8541	83512
Радіальний відстійник	0,8	2	0,9	1,6	1,1	8631	13809,6
Допоміжне обладнання							
Фронтальний навантажувач	1,2	1	0,9	1,2	1,1	60	88
Побрібнювач гною	1,5	1	0,9	1,5	1,1	90	133,7
Шнековий конвеєр	1,2	3	0,9	3,6	1,1	255	1122
Усього на основне і допоміжне обладнання							182167,3
Невраховане електрообладнання							54650
Разом							236817,3

Таблиця А.4

Розрахунок вартості енерговитрат

Енергоносії	Витрати на рік		Витрати на одиницю продукції		
	Кількість, од	Сума, грн.	Кількість, од	Ціна, грн./од	Сума, грн.
Електроенергія	236817,3кВт	404247,13	0,16 кВт	1,707	0,26

А 8. Розрахунок заробітної плати персоналу

Кількість працівників приймаємо 12 чоловік (1 – директор, 1 технолог, 4 – оператори, 3 – інженери апаратники, 2 – лаборанти, 1 – бухгалтер). Заробітна плата персоналу, який обслуговує БГУ наведена в табл.А.5.

Таблиця А.5

Розмір середньомісячної заробітної плати персоналу біогазової станції

№ п/п	Посада працівника	Кількість працівників	Розмір заробітної плати
1	Директор	1	16 500
2	Технолог	1	14 500
3	Оператор	4	10 800
4	Інженер-апаратник	3	8 500
5	Лаборант	2	10 200
6	Бухгалтер	1	15 200

За даними наведеними в табл.А.5 розраховуємо середньорічний фонд оплати праці:

$$З_p = n \cdot (З_d + З_t + 4 \cdot З_o + 3 \cdot З_i + 2 \cdot З_l + З_b) + \Phi_n, \text{ грн.} \quad (\text{A.10})$$

де $З_p$ – річний фонд оплати праці, грн; n – кількість місяців в році, одиниць; $З_d$ – заробітна плата директора, грн; $З_t$ – заробітна плата технолога, грн; $З_o$ – заробітна плата оператора, грн; $З_i$ – заробітна плата інженера-апаратника, грн; $З_l$ – заробітна плата лаборанта, грн; $З_b$ – заробітна плата бухгалтера, грн; Φ_n – фонд премій та заохочень, грн..

Звідси:

$$З_p = 12 \cdot (16500 + 14500 + 4 \cdot 10800 + 3 \cdot 8500 + 2 \cdot 10200 + 15200) + 50000 = 1673600, \text{ грн..} \quad (\text{A.11})$$

А 9. Розрахунок собівартості продукції

Собівартість розраховують на підставі калькуляції, яку складають або за елементами (для підприємства в цілому), або за статтями (для окремого підрозділу) (табл.А.6).

Таблиця А.6

Калькуляція собівартості готової продукції

Стаття калькуляції	Витрати на річне одержання біогазу, грн.	Витрати на од.продукції (1м ³), грн.
Сировина та матеріали	3 643 000	2,386984
Енерговитрати	404 247	0,264873
Заробітна плата персоналу	1 673 600	1,096584
Відрахування на соціальне страхування від зарплати персоналу	694 544	0,455082
Витрати на утримання та експлуатацію устаткування	1 000 000	0,655225
Разом цехова собівартість	7 415 391	4,858747
Загальнозаводські витрати (3% цехової собівартості)	222 462	0,145763
Виробнича собівартість	7 637 853	5,00451
Позавиробничі витрати (3% виробничої собівартості)	229 136	0,150136
Повна собівартість	7 866 989	5,154645

Отже, собівартість 1м³ біогазу з ПСБ становить 5,15 грн.

Додаток Б

Список публікацій за темою дисертації

1. Голуб, Н. Б.; Щурская, Е. А.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Анаэробная очистка сточных вод пивоваренных заводов с одновременным получением водорода. *Химия и технология воды* **2014**, 2, с 163–176. (Особистий внесок – брала участь в експериментальних дослідженнях та підготовці статті).
2. Голуб, Н. Б.; Козловец, О. А.; Шинкарчук, М. В.; Потапова, М. В. Комплексна технологія очищення стічних вод птахофабрик та фільтрату після їх анаеробного зброджування. *Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки* **2016**, 27, с 70–77. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
3. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Вплив співвідношення косубстратів на вихід біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2017**, 49 (2), с 90–97. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).
4. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Технологія одержання біогазу з післяспиртової барди. *Відновлювана енергетика* **2018**, 53 (2), с 70–77. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).
5. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В.; Шинкарчук, М. В.; Козловец, О. А. Получение биогаза при очистке концентрированных сточных вод спиртзавода. *Альтернативная энергетика и экология* **2018**, 25-30, с 51–59. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).
6. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Сучасні методи переробки та утилізації зернової післяспиртової барди. *Innov Biosyst Bioeng* **2018**, 2 (2), с 125–134. (Особистий внесок – брала участь в літературному огляді та підготовці статті).

7. Golub, N. B.; Potapova, M. V. Technological solution of biogas output increasing at grain distillery spent wash fermentation. *Innov. Biosyst. Bioeng.* **2018**, 3 (2), pp 144–148. (Особистий внесок – брала участь в плануванні експерименту, узагальненні результатів та підготовці статті).

8. Голуб, Н. Б.; Щурська, К. О.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Одержання водню за використання відходів пивоварних заводів. *Новини енергетики* **2013**, 2, с 24–33. (Особистий внесок – брала участь у проведенні експериментальних досліджень, обробці результатів та підготовці статті).

9. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в UASB-реакторі. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XIV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Травень 18-22, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 102–103. (Особистий внесок – підготовка тез).

10. Голуб, Н. Б.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Колеснік, К. В. Грануляція активного мулу в очисних спорудах заводів з виробництва пива. *ЕТЕВК-2011*, Тези Доповідей Міжнародного Конгресу, Ялта, Україна, Крим, Червень 6-10, 2011; Сімферополь, 2011; с 302–305. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

11. Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу. *Біотехнологія XXI століття*. Тези Доповідей V Регіональної Науково-практичної Конференції викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів, Київ, Україна, Листопад 25, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2011; с 93. (Особистий внесок – підготовка тез).

12. Колесник, К. В.; Троценко, М. В. (Потапова М. В.) Грануляція активного мулу в анаеробних умовах. *Екологія. Людина. Суспільство*, Тези Доповідей XV Міжнародної Науково-практичної Конференції студентів, аспірантів та молодих вчених, Київ, Україна, Вересень 26-30, 2011; НТУУ «КПІ» : Київ, 2012; с 44–45. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

13. Голуб, Н. Б., Троценко, М. В. (Потапова М. В.); Лелеко, І. Г. Одержання біогазу за використання відходів виробництв. *Відновлювана енергетика XXI століття*, Тези Доповідей 12 Міжнародної Конференції, смт. Миколаївка, Крим, Україна, Вересень 10-14; Вікторія : Київ, 2012; с 601. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

14. Потапова, М. В.; Козловець, О. А. Одержання біогазу з пташиного посліду та відходів спиртового виробництва. *Біотехнологія XXI століття*, Тези Доповідей IX Всеукраїнської Науково-практичної Конференції, Квітень 24, 2015; НТУУ «КПІ» : Київ, 2015; с 160–161. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

15. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробне зброджування пташиного посліду та барди з одержанням енергоносія – біогазу. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVI Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 28-29, 2015, Київ, Україна; Едельвейс : Київ, 2015; с 364. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

16. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Отримання альтернативних джерел енергії з відходів спиртового виробництва. *Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні*, Тези Доповідей Дев'ятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Квітень 6-7, 2017, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів, 2017; с 151–154. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

17. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробна коферментація післяспиртової барди та пташиного посліду. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XVIII Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 27-29, 2017, Київ, Україна; Календар : Київ, 2017; с 726–729. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

18. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Анаеробне зброджування висококонцентрованих стічних вод спиртзаводу з отриманням біогазу. *Чиста*

вода. *Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти*, Тези Доповідей V Міжнародної Науково-практичної Конференції, Жовтень 26-27, 2017, Київ, Україна; НТУУ «КПІ» : Київ, 2017; с 181–182. (Особистий внесок – брала участь в підготовці тез).

19. Потапова, М. В.; Голуб, Н. Б. Технологія одержання біогазу із зернової післяспиртової барди. *Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)*, Тези Доповідей Сімнадцятої Міжнародної Науково-практичної Конференції, Травень 24-25, 2018, Львів, Україна; НУ «Львівська політехніка» : Львів; с 291–294. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

20. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Одержання біогазу з відходів спиртового виробництва. *Проблеми сучасної енергетики і автоматики в системі природокористування (теорія, практика, історія, освіта)*, Тези Доповідей VII Міжнародної Науково-технічної Конференції, Травень 23-27, 2018, Київ, Україна; НУБіП : Київ, 2018; с 32–33. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

21. Голуб, Н. Б.; Потапова, М. В. Підвищення виходу біогазу при утилізації післяспиртової барди. *Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті*, Тези Доповідей XIX Міжнародної Науково-практичної Конференції, Вересень 26-28, 2018, Київ, Україна; Календар : Київ, 2018; с 726–729. (Особистий внесок – брала участь в проведенні експерименту та підготовці тез).

Продовж. дод. Б

Апробація результатів дисертації

Основні положення роботи викладено та обговорено на науково-практичних конференціях різного рівня:

1. XIV Міжнародна Науково-практична Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених *«Екологія. Людина. Суспільство»* (Київ, 18-22 травня 2011 р., форма участі – публікація тез).
2. Міжнародний Конгрес *ЕТЕВК-2011* (Ялта, Крим, 6-10 червня 2011р., форма участі – публікація тез).
3. V Регіональна Науково-практична Конференція викладачів, науковців, аспірантів, молодих вчених та студентів *«Біотехнологія XXI століття»* (Київ, 25 листопада 2011 р., форма участі – публікація тез).
4. XV Міжнародна Науково-практична Конференція студентів, аспірантів та молодих вчених *«Екологія. Людина. Суспільство»* (Київ, 26-30 вересня 2012 р., форма участі – публікація тез).
5. 12 Міжнародна Конференція *«Відновлювана енергетика XXI століття»* (сmt. Миколаївка, Крим, 10-14 вересня 2012 р., форма участі – публікація тез).
6. IX Всеукраїнська Науково-практична Конференція *«Біотехнологія XXI століття»* (Київ, 24 квітня 2015 р., форма участі – публікація тез).
7. XVI Міжнародна Науково-практична Конференція *«Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті»* (Київ, 28-29 травня 2015 р., форма участі – публікація тез).
8. Дев'ята Міжнародна Науково-практична Конференція *«Нетрадиційні і поновлювані джерела енергії як альтернативні первинним джерелам енергії в регіоні»* (Львів, 6-7 квітня 2017 р., форма участі – публікація тез).

9. XVIII Міжнародна Науково-практична Конференція *«Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті»* (Київ, 27-29 вересня 2017 р., форма участі – публікація тез).

10. V Міжнародна Науково-практична Конференція *«Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти»* (Київ, 26-27 жовтня 2017 р., форма участі – публікація тез).

11. Сімнадцята Міжнародна Науково-практична Конференція *«Ресурси природних вод Карпатського регіону (Проблеми охорони та раціонального використання)»* (Львів, 24-25 травня 2018 р., форма участі – публікація тез).

12. VII Міжнародна Науково-технічна Конференція *«Проблеми сучасної енергетики і автоматики в системі природокористування (теорія, практика, історія, освіта)»* (Київ, 23-27 травня 2018 р., форма участі – публікація тез).

13. XIX Міжнародна Науково-практична Конференція *«Відновлювальна енергетика та енергоефективність у XXI столітті»* (Київ 26-28 вересня 2018 р., форма участі – публікація тез).

Додаток В

Акт впровадження результатів роботи в проектну документацію

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ТОВ «Про-Енерджі»

Делідон Р.М.

«23»

05

2018 р.

АКТ

впровадження технології

зброджування післяспиртової зернової барди з отриманням біогазу

в проектну документацію (стадія П) ТОВ «Про-Енерджі»

В процесі розробки розділу «Технологія виробництва» проектної документації «Біогазовий комплекс з анаеробної переробки післяспиртової зернової барди» ТОВ «Про-Енерджі» були використанні технологічні рішення дисертаційного дослідження Потапової Мар'яни Володимирівни щодо анаеробної переробки даної сировини.

Запропонована технологія передбачає переробку післяспиртової зернової барди шляхом метанового зброджування в мезофільному режимі з отриманням біогазу та біодобрива. Технологічне рішення Потапової М.В. вирішує питання нейтралізації кислого середовища, яке характерне для барди, та збільшення виходу біогазу завдяки косубстратному зброджуванню з послідом на першій стадії та використанні гранульованого анаеробного мулу на другій стадії ферментативного процесу.

Перша стадія слугує для нейтралізації рН післяспиртової зернової барди до нейтрального значення. Для цього в ферментер подається післяспиртова барда, послід та стічна вода спиртзаводу для забезпечення необхідної концентрації сухої речовини в реакторі згідно розрахунків. В процесі ферментації на першій стадії відбувається безперервна заміна частини вмісту реактора на свіжу барду. Співвідношення компонентів субстрату барда/послід – 1:1,7 за сухою органічною речовиною (COP). Температура процесу ферментації – $40 \pm 2^\circ\text{C}$, раціональне значення рН 6,8 - 7,5. Температура підтримується за рахунок надходження післяспиртової барди з температурою 70°C . При зниженні рН проводиться перезавантаження вмісту реактора. Біогаз, що утворюється, накопичується у газгольдері та надходить на очищення.

Друга стадія технологічного процесу – очищення рідкої фази після першої стадії у метантенку-дозброджувачі з висхідним потоком рідини при температурі $40 \pm 2^\circ\text{C}$ та рН = 6,8 - 7,4. Біогаз збирається у газгольдері та надходить на очищення.

Очищений енергоносій (біогаз) надходить на когенерацію з отриманням теплової та електричної енергії. Теплова енергія у вигляді гарячої води направляється на опалення реактора II-ої стадії зброджування. Електроенергія використовується на власні потреби

підприємства. Вихід біогазу за розрахунком прийнятий 265 м³/т СОР, концентрація метану (CH₄) не менше 70%.

Перевагами розробленої технології анаеробної переробки післяспиртової зернової барди є:

- можливість утилізації з одержанням біогазу післяспиртової зернової барди, яка має вихідне значення рН = 3,7;
- використання коферментації дозволяє оптимізувати співвідношення С:N, нейтралізувати рН, внести необхідні мікроелементи для розвитку асоціації мікроорганізмів, що дає можливість провести процес метаногенезу за високих концентрацій барди у реакторі і збільшує вихід метану;
- побічним продуктом зброджування є біодобриво, яке буде використовуватися як заміна мінеральним добривам.

Головний інженер проекту

ТОВ «Про-Енерджі»

Менеджер проекту

Професор кафедри екобіотехнології та біоенергетики НТУУ «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського», професор, д.т.н.

Аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики «КПІ ім. І. Сікорського»

Аспірант кафедри екобіотехнології та біоенергетики «КПІ ім. І. Сікорського»

Науковий співробітник кафедри екобіотехнології та біоенергетики «КПІ ім. І. Сікорського»



Захаренко С.І.

Йовженко О.А.



Голуб Н.Б.



Шинкарчук М.В.



Потапова М.В.



Козловець О.А.

Додаток Г
Акт впровадження результатів роботи в навчальний процес

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Перший проректор
 «КПІ ім. Ігоря Сікорського»
 академік НАН України, проф.
 Ю.І. Якименко
 «20» 06 2018 р.



АКТ

Впровадження результатів дисертаційного дослідження аспірантки кафедри екобіотехнології та біоенергетики Потапової Мар'яни Володимирівни на тему «Технологія одержання біогазу при утилізації післяспиртової зернової барди».

Комісія у складі:

Голова – завідувач кафедри екобіотехнології та біоенергетики
 НТУУ «КПІ», д.х.н. проф. Кузьмінський Є.В.

Члени комісії – проф., д.т.н., проф. Саблій Л.А.;
 доц. к.т.н. Щурська К.О.

цим Актом засвідчує, що результати дисертаційного дослідження Потапової М.В. на тему: «Технологія одержання біогазу при утилізації післяспиртової зернової барди» використані співробітниками кафедри екобіотехнології та біоенергетики факультету біотехнології та біотехніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. І.Сікорського» при підготовці та викладанні курсів лекцій «Біоенергетика», «Переробка біомаси та відходів», при розробці лабораторних та практичних занять для підготовки студентів за спеціальністю «Біотехнології та біоінженерія».

В навчальний процес було впроваджено:

- 1) вплив рН на вихід біогазу та вміст метану;
- 2) проблеми використання післяспиртової зернової барди для отримання біогазу;
- 3) біотехнологію утилізації відходів спиртової промисловості у біогаз;
- 4) математичне моделювання процесів отримання біогазу;
- 5) методики отримання гранульованого анаеробного мулу.

Впровадження отриманих за дисертаційною роботою Потапової М.В. результатів дослідження в навчальний процес підвищує якість підготовки

студентів за спеціальністю «Біотехнології та біоінженерія» спеціалізацією «Екологічна біотехнологія та біоенергетика», так як відображає стан та перспективи розвитку наукових досліджень в галузі біоенергетики в Україні та світі.

Голова комісії

Д.Х.Н., проф.

(науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)

Кузьмінський Є.В.

(прізвище та ініціали)

Члени комісії

Д.Т.Н., проф.

(науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)

Саблій Л.А.

(прізвище та ініціали)

К.Т.Н.

(науковий ступінь, вчене звання)



(підпис)

Щурська К.О.

(прізвище та ініціали)

«20» 06 2018 р.